

面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

物理化学

上册 第四版

天津大学物理化学教研室 编
王正烈 周亚平 修订



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

Physical Chemistry




ISBN 7-04-010161-0

9 787040 101614 >

定价:20.00元

面 向 2 1 世 纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

物理化学

上 册 第四版

天津大学物理化学教研室 编
王正烈 周亚平 修订



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是在第三版的基础上，根据教育部1995年审订的高等工科院校“物理化学课程教学基本要求”及教学使用情况修订的。本书基本保持原有的框架，在内容上作了适当的更新与调整。重写了热力学第一定律和热力学第二定律，以质量摩尔浓度作为溶液组成的标度，使叙述进一步简化。本书主要内容有气体的 pVT 关系，热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡及相平衡。

全书分上、下册出版。可作为高等工科院校化工类各专业教材，也可供其它有关专业参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学. 上册/天津大学物理化学教研室编. —4版. —北京：高等教育出版社，2001.12（2004重印）

ISBN 7-04-010161-0

Ⅰ. 物…　Ⅱ. 天…　Ⅲ. 物理化学-高等学校-教材　Ⅳ. 064

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第062865号

责任编辑　刘啸天　　**封面设计**　张　楠　　**责任绘图**　杜晓丹
版式设计　马静如　　**责任校对**　王效珍　　**责任印制**　陈伟光

物理化学　上册　第四版
天津大学物理化学教研室编

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社　　址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网　　址	http://www.hep.edu.cn
总　　机	010-82028899		http://www.hep.com.cn
经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷	北京外文印刷厂		
		版　　次	1979年1月第1版
开　　本	787×960　1/16		2001年12月第4版
印　　张	21	印　　次	2004年5月第6次印刷
字　　数	380 000	定　　价	20.00元

第四版序

21世纪将是科学技术更加高速发展的新世纪。我国在经济上也将高速发展。因此，需要培养大量高素质，具有坚实理论基础、广博的学识及发明创新能力的人才。

物理化学是化工、材料、轻工、纺织、制药等专业学生必修的基础课，历来受到广大师生的重视。由天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》第三版自1992年出版至今，作为工科化工类等专业的教材在教学中起到了积极的作用。

近年来，我国高等教育取得了较大的发展，教学体系、教学内容的改革对物理化学课程提出了更高的要求。因此在第三版的基础上，根据教育部1995年审订的高等工科院校"物理化学课程教学基本要求"，参照近年来广大兄弟院校教师提出的建议及教学研究成果，考虑广大学生的接受能力，进行了修订工作。

这次修订仍以工科本科有关专业，特别是化工类专业的学生为主要对象。本书重点是教学基本要求所规定的内容，力图保持原书逻辑性强、内容精练、简明易懂、便于自学等特点。特别是针对学生初学物理化学可能遇到的难点及易于产生的问题加以深入介绍，以便学生尽快了解和掌握，使本书成为教师便于教、学生便于学的教材。

本书全部十二章的内容适合多学时教学之用，对于中等学时可以不学量子力学基础一章，而对于少学时还可以不学统计热力学初步一章。这两章的内容均有相对的独立性，便于不同学校选择。

本书也编有少量"物理化学课程教学基本要求"外的选学内容，用小字或加"*"标出。

这次修订工作主要有：

1. 重写了"热力学第一定律"、"热力学第二定律"两章。将化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数移至"热力学第二定律"一章中，使 pVT 变化、相变化和化学变化的吉布斯函数变集中在一起讨论，突出了热力学基本方程。

2. 国家标准规定可以溶质B的质量摩尔浓度 b_B 作为溶液的组成标度，故将稀溶液中溶剂A在常压下化学势的表达式由原来的 $\mu_A=\mu_A^\ominus+RT\ln x_A$ 改为 $\mu_A=\mu_A^\ominus-RTM_A\sum_B b_B$，即溶液的组成变量对溶质、溶剂均为溶质的质量摩尔浓度。并且对真实溶液引入溶剂的渗透因子 ϕ_A。这样在应用溶剂的化学势推

导稀溶液的依数性公式时较简明。同时溶液中溶剂参与的化学反应的平衡常数表达式也作相应的改动。

3. 增加了“量子力学基础”一章。结构化学是物理化学中的重要组成部分。这部分内容按基本要求，编写了包括薛定谔方程，平动、转动、振动能级公式，原子结构，分子轨道理论，分子光谱等最基本的内容，供多学时学生学习之用。

4. 将第三版的“化学动力学基础”和“各类特殊反应的动力学”两章合并为“化学动力学”一章。合并后在保留了原有的基本内容的基础上适当作了删减。

5. 其它改动有：简单介绍了绝对活度；杠杆规则单独成节；精减了原电池的设计；增加了表面相的吉布斯模型。

6. 进一步贯彻 GB3100～3102—93《量和单位》；更改了一些例题及习题等。

第四版由王正烈主编。参加修订的有：王正烈（第二、三、四、五、六、十一章），周亚平（第一、十、十二章），李松林（第八、九章）及刘俊吉（第七章）。

本书第一至第三版主编宋世谟教授仔细阅读了本书稿，提出了很多具体修改意见；本书承蒙大连理工大学傅玉普教授审阅，提出很多修改建议；在此一并表示衷心感谢。并对关心本书修订、提出修订建议和意见的老师和学生们表示深深谢意。

为了配合本书的学习，高等教育出版社将出版与本书配套的教学参考书供学习时选用。

由于编者水平所限，书中错误和不当之处在所难免，希望并欢迎读者提出宝贵意见。

编者

2001－08－08

第三版序

本书是在天津大学物理化学教研室编《物理化学》第二版的基础上，根据国家教委工科化学课程教学指导委员会制订的高等工业学校《物理化学课程教学基本要求》修订的。

本版按照我国的量和单位的国家标准和ISO国际标准，作了较为认真的修订。贯彻国家标准不仅涉及国际单位制(SI)的使用，而且涉及到术语、学科体系以及物理量的表示及运算。物理化学是一门严格定量的学科，物理量的正确表示及运算与本学科的严密性息息相关。因此，本版严格地执行了国家标准及ISO国际标准关于物理量表示法及其运算规则的规定。

旧的国家标准及国际标准皆将标准态压力 $p^{\ominus}$ 定为 101.325 kPa，然而，将 $p^{\ominus}$ 由 101.325 kPa 改至 100 kPa 已为大势所趋，故本书选用新的规定。同时，鉴于旧的文献、手册无法更改，所以本书将不同单位及不同标准态压力间的换算列为基本内容。

本版的另一个重要变动是热力学第二定律的讲授体系。书中引入了“作功能力”的概念，并利用隔离系统作功能力损失导出过程可能性判据。我们认为从作功能力的角度来理解热力学第二定律，并判断过程可能性，是因其与人们的日常经验相吻合，将使该定律由抽象难懂变得直观具体，因而可能易为初学者所接受。同时，作功能力的概念，又是能源合理利用及节能理论中较难掌握但又不可缺少的基本概念。因此，这一讲授体系对工科学生尤为适宜。由于人们对这一新的讲授体系可能不太熟悉，为便于过渡，书中也保留了传统讲法，同时又以小字形式编入了稍为详细的补充内容，以供参考。

这次修订由宋世谟任主编，各章执笔人分别是庄公惠（第一、二章），王正烈（第四、六、七、八章），李文斌（第九、十二章），宋世谟（绪论、第三、五、十、十一章）。全书承蒙大连理工大学李吕煇教授、靳长德副教授和傅玉普副教授详细审阅并提出宝贵的修改意见；全国量和单位标准化技术委员会第五分委员会刘天和主任委员，对本书贯彻国家标准给予了热情帮助，并对书中关于“物理量的正确表示及运算”部分作了详细修改；许多读者曾对本书第二版提出过中肯意见；在此一并表示衷心的感谢。

为方便本书的学习，我们编写了《物理化学解题指南》一书[①]，其中包括本书少量典型习题的选解供读者参考。

由于编者水平有限，书中错误和不当之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编者

1991年7月

① 该书将由天津大学出版社出版。

目　　录

绪　论

§0.1　物理化学课程的内容

化学是研究物质性质与变化的科学。自然界的物质是由大量的分子、原子等构成的，所以，从微观上看，化学所研究的物质变化，实质上就是分子、原子间相互作用、相互结合方式及运动方式的变化。这些分子、原子相互作用及相对运动均具有一定的能量，故相互作用及运动方式的变化亦引起能量形式的变化，因而物质变化的化学现象常常伴随着热、电、光、声等物理现象。作为化学学科的一个分支，物理化学就是从化学现象与物理现象的联系去寻找化学变化规律的学科。物理化学要用物理的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题。正是由于它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题，所以物理化学曾称为理论化学。

物理化学的主要理论支柱是热力学、统计力学和量子力学。热力学适用于宏观系统，量子力学适用于微观系统，统计力学则为二者的桥梁。原则上用统计力学方法能通过个别分子、原子的微观数据来推断或计算物质的宏观性质。

物质通常呈气、液或固三种聚集状态。物质的任一均匀状态均称为相。物理化学主要研究物质的相变化及化学变化，可统称为物理化学变化。

研究物质的相变化及化学变化，主要是研究变化的可能性和变化的速率这两个基本问题。所谓变化的可能性指的是一定条件下变化可能进行的方向，以及变化可能达到的限度。一定条件下物质变化的限度是该条件下的平衡状态，简称平衡态。物质总是向着平衡态的方向变化，达到平衡态就达到了变化的限度。所以研究可能性问题归根结底就是研究平衡问题。化学热力学的主要任务就是研究物质变化引起的能量转化及变化可能性问题，亦即平衡问题。

一定条件下有一定的平衡态，条件改变时平衡态也要改变。研究变化可能性，实际是研究条件改变前后平衡态之间变化的可能性。所以经典热力学研究的可能性问题并不涉及变化所需的时间，若想知道变化所需的时间，就必须再研究变化的速率，而化学反应的速率问题则属于化学动力学的研究范畴。

为了进一步揭示物质变化的内在原因，还需要从微观角度研究分子、原子结

构及微观粒子的运动规律，这就属于结构化学及量子化学问题。所以物理化学由化学热力学、化学动力学和结构化学三大部分组成。

由于气体是气、液、固三态中最简单的一种聚集状态，气态物质的变化在物质变化中最有典型意义，所以物理化学课程一般都由气态的学习开始，然后再学习化学热力学基础。后者包括热力学第一定律和第二定律两个基本定律。此外，还要学习热力学第三定律，以便为化学平衡的计算打下基础。随后再应用这些定律来具体地研究相平衡和化学平衡以解决相变化及化学变化的可能性问题。

物质的变化与能量形式的转化是同一事物的两个不同侧面。前面关于相平衡和化学平衡的研究中所涉及到的主要是化学能与热能间的转化。此外，化学能与电能及界面能之间的转化具有特殊的意义，所以本书单列电化学及界面现象两章来讨论这些问题。

自然界的物质常以高度分散的状态而广泛地存在于生产过程及日常生活之中，这种分散系统具有另外一些特殊的规律，这些规律将在胶体化学一章中介绍。

变化的速率问题是与变化可能性问题并列的重要内容。研究化学反应的速率，主要是研究浓度、温度、催化剂、光照射、扩散等因素对反应速率的影响。而要深入了解这些因素影响反应速率的本质，则须进一步研究反应机理及反应速率理论，这些重要问题都是化学动力学的研究范围。

为了学科体系的完整性，本课程还包括了量子力学基础和统计热力学的初步知识。通过这方面的学习，可学到沟通微观规律和宏观现象的统计力学方法，这些内容是深入研究化学热力学及化学动力学的重要基础。

§0.2 学习物理化学的要求及方法

如上所述，物理化学是一门研究物质性质及物质变化规律的基础理论课程，因此，凡是要促使物质发生变化以转变为具有优良性质的产品的众多专业，如化工、材料、轻工、冶金等都必须把物理化学课程的学习放在十分重要的地位。

为了学好物理化学课程，每位初学者都应该根据自己的经验摸索出一套适合本身特点的学习方法。下面所建议的方法可供读者学习时参考。

为了学好物理化学课程，首先要联系实际进行思考，并努力学会运用所学理论解释及解决实际问题。

初学者往往感到物理化学的概念、理论太抽象，难以捉摸。其实这些概念、理论都是从客观实际中概括、归纳出来的，学习时如能时刻都联系客观现象进行

思考、推理，则不但不会觉得玄虚，而且会感到生动有趣。这时如再运用所学理论解释客观现象，创造性地解决实际问题，就会对理论的实质产生更深一层的认识。此外，理论联系实际，还要联系一切物质都是由大量分子、原子构成的这一最基本的客观实际。物理化学所论述的所有规律，无非都是关于分子、原子相互作用及相对运动的规律，因而，初学者随时都应在头脑中保持有关分子、原子相互作用及相对运动的清晰而生动的图像。这对于物理化学理论的理解是十分有益的。

物理化学是一门逻辑推理性很强的学科，必须勤于思考，并且认真进行推理才有可能学好。例如，如何从热力学第一定律和第二定律经严密的推导而引出热力学能和熵这两个基本的状态函数？为何由热力学状态函数方法得出的结论在相应条件下是完全可靠的？要学好这类理论问题，不仅要仔细地阅读教材，更要亲自动笔进行认真的推导，才能深入领会其中奥妙，做到举一反三、融会贯通。初学者往往感到物理化学的公式繁多，应用条件复杂，难以掌握。但若经过自己推导就会发现，这众多的公式所依据的基本公式并不多，庞杂众多的公式只不过是少数基本公式在不同条件下的运用而已。理清理论体系的主次关系，就会有豁然开朗的感觉。

物理化学是理论与实验并重的学科，理论的发展离不开实验的启示和检验。物理化学课程中的习题和实验是引导学生运用所学理论解决实际问题必不可少的手段。许多理论概念不经过独立运用是不可能掌握的。演算习题不可忙于对答数，做实验决不可停留于按现成的实验步骤"照方抓药"，而应开动脑筋，运用学过的理论知识创造性地变革现实，努力去发现新的现象和新的规律。为此，学生必须掌握物理化学的基本实验技能。

对于物理化学的某些原理，因其高度抽象和概括，初学者往往不易通过一次学习就能全部领会，要注意人们认识事物的渐进性，同一概念往往需要经过多次反复学习，才能一次比一次加深理解。

在学习中尤其要注意领会物理化学解决实际问题的科学方法。例如从实际中抽象出理想气体、卡诺循环、朗缪尔单分子层吸附等理想模型的方法，就是一种常用的科学方法。这些理想模型巧妙地排除了错综复杂的次要矛盾的干扰，突出了事物的主要矛盾，揭示了事物的本质，因而是最简单、最有代表意义的科学模型。有了理想模型就可先集中全力研究理想模型的规律，然后再进一步找出理想与实际的偏差，针对此偏差做一适当的修正，使对事物的认识前进一步，实际问题就可以逐渐解决。

§0.3 物理量的表示及运算

物理化学是一门严格定量的科学，它经常用定量的公式来描述物理量间的关系，于是物理量的正确表示及运算就构成了本课程的重要组成部分。因此，正确地掌握物理量的严格表示法及其运算规则乃是学好物理化学课程的必要条件，也是训练学生严肃的科学精神的基本要求。

1. 物理量的表示

物理量 A 是由其单位$[A]$和以单位$[A]$表示的量 A 的数值$\{A\}$来表示的，即 $A=\{A\}\cdot[A]$。

量的符号通常是单个拉丁字母或希腊字母，有时带有下标或其它说明性标记。量的符号必须用斜体印刷[①]，下标如为物理量也用斜体，但其它说明性标记则用正体，如压力符号 p，密度的符号 ρ，质量定容热容的符号 c_V，相对原子质量的符号 A_r，摩尔定压热容 $C_{p,m}$等。

单位符号一般用小写字母，如果单位的名称来源于人名，则其第一字母用大写，并且都应当用正体印刷，如 m，s，S，Pa，$mol\cdot m^{-3}$，$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$等。

例如，某压力 $p=101\ 325$ Pa，p 是物理量的符号，Pa 是压力的 SI 单位，101 325 是以 Pa 为单位时压力的数值。这一压力也可表示成 $p=101.325$ kPa，kPa 是压力的 SI 单位的倍数单位，101.325 则是以 kPa 为单位时压力的数值。

为了区别量本身和用特定单位表示的量的数值，尤其是在图、表中用特定单位表示量的数值，可用量与单位的比值 $A/[A]=\{A\}$ 表示。例如 $p/\mathrm{Pa}=101\ 325$或 $p/\mathrm{kPa}=101.325$

作图时，如果是用具体数据作量 y 与量 x 的 $y-x$ 图，纵、横坐标应分别为 $y/[y]$和 $x/[x]$。但如果只是示意表示 $y-x$ 的函数关系，为简便起见，本书中对纵、横坐标则只标注 y 及 x。

2. 对数中的物理量

公式中若有物理量 A 的对数项 $\ln A$，因

$$\ln A=\int \mathrm{d}\ln A+C$$

---

① pH 是例外，用正体。

而 $$\mathrm{d}\ln A = \frac{\mathrm{d}A}{A} = \frac{\mathrm{d}(A/[A])}{A/[A]} = \mathrm{d}\ln(A/[A])$$

可见 $\ln A$ 中的 A 实际上是 $A/[A]$ 的简化表示。因此，对数中的物理量应先除以其单位后，才能进行运算。为了简便起见，本书中 A 的对数不记作 $\ln(A/[A])$，只记作 $\ln A$。请读者注意。

例如第三章中的克劳修斯－克拉佩龙方程

$$\mathrm{d}\ln p/\mathrm{d}T = \Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}/RT^2$$

及其不定积分式

$$\ln p = -\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}/RT + C$$

式中的 $\ln p$ 即为 $\ln(p/[p])$。

3. 量值计算

科学技术中的方程式可分为量方程式和数值方程式，一般给出的均是量方程式。在计算时，先列出量方程式，再将数值和单位代入后进行运算。例如计算在 25℃，100 kPa 下理想气体的摩尔体积 V_{m} 时，用量方程式运算为

$$V_{\mathrm{m}} = \frac{RT}{p} = \frac{8.315\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times (273.15+25)\mathrm{K}}{100\times10^3\mathrm{Pa}}$$
$$= 2.479\times10^{-2}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 24.79\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$$

如果用数值方程式运算，则为

$$\frac{V_{\mathrm{m}}}{\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}} = \frac{(R/\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})\times(T/\mathrm{K})}{p/\mathrm{Pa}} = \frac{8.315\times(273.15+25)}{100\times10^3}$$
$$= 2.479\times10^{-2}$$

故 $$V_{\mathrm{m}} = 2.479\times10^{-2}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 24.79\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$$

本书采用量方程式。对于复杂运算为了简便起见，不列出每一个物理量的单位，而直接给出最后单位，即

$$V_{\mathrm{m}} = \left\{\frac{8.315\times(273.15+25)}{100\times10^3}\right\}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 24.79\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$$

或 $$V_{\mathrm{m}} = \left\{\frac{8.315\times(273.15+25)}{100}\right\}\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}} = 24.79\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$$

在图中因表示函数关系均是数值关系，运算时即使用数值方程。例如应用克劳修斯－克拉佩龙方程

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}}{R}\times\frac{1}{T} + C$$

作 $\ln(p/[p])-1/(T/[T])$图，由直线的斜率求摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m$ 时，即应用数值方程

$$\ln\frac{p}{[\mathrm{Pa}]}=-\frac{\Delta_{vap}H_m/\mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.315}\times\frac{1}{T/\mathrm{K}}+C$$

斜率以符号 m 表示

$$m=-\frac{\Delta_{vap}H_m/\mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.315}$$

得

$$\Delta_{vap}H_m=-8.315\ m\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

第一章　气体的 *pVT* 关系

物质的聚集状态一般可分为三种，即气体、液体和固体。气体与液体均可流动，统称为流体；液体和固体又统称为凝聚态。三种状态中，固体虽然结构较复杂，但粒子排布的规律性较强，对它的研究已有了较大的进展；液体的结构最复杂，人们对其认识还很不充分；气体则最为简单，最容易用分子模型进行研究，故对它的研究最多，也最为透彻。

无论物质处于哪一种聚集状态，都有许多宏观性质，如压力 p，体积 V，温度 T，密度 ρ，热力学能 U 等等。众多宏观性质中，p，V，T 三者是物理意义非常明确、又易于直接测量的基本性质。对于一定量的纯物质，只要 p，V，T 中任意两个量确定后，第三个量即随之确定，此时就说物质处于一定的状态。处于一定状态的物质，各种宏观性质都有确定的值和确定的关系[①]。联系 p，V，T 之间关系的方程称为状态方程。状态方程的建立常成为研究物质其它性质的基础。

液体和固体两种凝聚态，其体积随压力和温度的变化均较小，即等温压缩率 $\kappa_T=-\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 和体膨胀系数 $\alpha_V=\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 都较小，故在通常的物理化学计算中常忽略其体积随压力和温度的变化。与凝聚态相比，气体具有较大的等温压缩率 κ_T 和体膨胀系数 α_V，在改变压力和温度时，体积变化较大。因此一般的物理化学中只讨论气体的状态方程。根据讨论的 p，T 范围及使用精度的要求，通常把气体分为理想气体和真实气体分别讨论。

§1.1　理想气体状态方程

1．理想气体状态方程

从 17 世纪中期，人们开始研究低压下（$p<1$ MPa）气体的 pVT 关系，发现了三个对各种气体均适用的经验定律：

---

① 关于状态与性质的详细讨论见第二章。

(1) 波义尔(Boyle R)定律 在物质的量和温度恒定的条件下,气体的体积与压力成反比,即

$$pV = \text{常数} \quad (n, T \text{ 一定})$$

(2) 盖-吕萨克(Gay J - Lussac J)定律 在物质的量和压力恒定的条件下,气体的体积与热力学温度成正比,即

$$V/T = \text{常数} \quad (n, p \text{ 一定})$$

(3) 阿伏加德罗(Avogadro A)定律 在相同的温度、压力下,1 mol 任何气体占有相同体积,即

$$V/n = \text{常数} \quad (T, p \text{ 一定})$$

将上述三个经验定律相结合,整理可得到如下的状态方程:

$$pV = nRT \tag{1.1.1a}$$

上式称为**理想气体状态方程**。式中 p 的单位为 Pa①, V 的单位为 m^3, n 的单位为 mol, T 的单位为 K, R 称为**摩尔气体常数**,经过实验测定其值为

$$R = 8.314\ 510\ \mathrm{Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

因 $1\ \mathrm{Pa \cdot m^3} = 1\ \mathrm{J}$,故

$$R = 8.314\ 510\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

在一般计算中,可取 $R = 8.315\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。因为摩尔体积 $V_m = V/n$,气体的物质的量 n 又可表示为气体的质量 m 与它的摩尔质量 M 之比: $n = m/M$,所以理想气体状态方程又常采用以下两种形式:

$$pV_m = RT \tag{1.1.1b}$$

$$pV = (m/M)RT \tag{1.1.1c}$$

而密度 $\rho = m/V$,故通过式(1.1.1a,b,c)可进行气体 p, V, T, n, m, M, ρ 之间的有关计算。

例 1.1.1 用管道输送天然气,当输送压力为 200 kPa,温度为 25 ℃时,管道内天然气的密度为多少?假设天然气可看做是纯的甲烷。

解: 因甲烷的摩尔质量 $M = 16.04 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$,由式(1.1.1c)可得:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

① 过去压力单位常用 atm(大气压)及 mmHg(毫米汞柱)。1 atm = 760 mmHg = 101.325 kPa。

$$= \frac{200\ \mathrm{Pa} \times 10^3 \times 16.04 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}{8.315\ \mathrm{Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (25 + 273.15)\mathrm{K}}$$
$$= 1.294\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$$

2. 理想气体模型

(1) 分子间力　无论以何种状态存在的物质，其内部的分子之间都存在着相互作用。相互作用包括分子之间的相互吸引与相互排斥。按照兰纳德－琼斯(Lennard－Jones)的理论，两个分子间的排斥作用与距离 r 的 12 次方成反比，而吸引作用与距离 r 的 6 次方成反比。以 E 代表两分子间总的相互作用势能，则可表示如下：

$$E = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \tag{1.1.2}$$

式中 A，B 分别为吸引和排斥常数，其值与物质的分子结构有关。将式(1.1.2)以图的形式表示，即为著名的兰纳德－琼斯势能曲线，如图1.1.1所示。由图可知，当两个分子相距较远时，它们之间几乎没有相互作用。随着 r 的减小，开始分子间表现为相互吸引作用，当 $r = r_0$ 时，吸引作用达到最大。分子进一步靠近时，则排斥作用很快上升为主导作用。

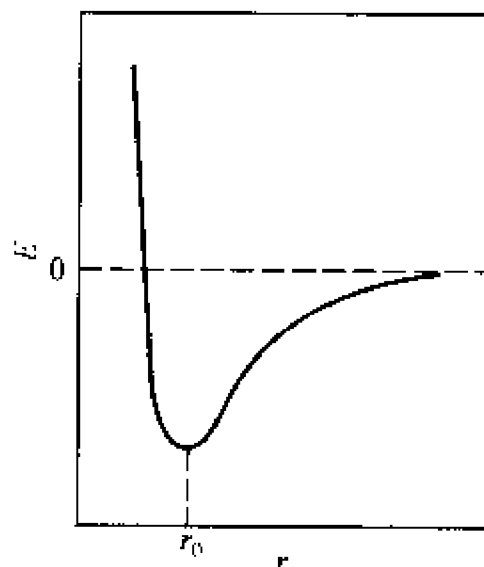


图 1.1.1　兰纳德－琼斯势能曲线

气体分子之间的距离较大，故分子间的相互作用较小；液体和固体的存在，正是分子间有相互吸引作用的证明；而液体、固体的难于压缩，又证明了分子间在近距离时表现出的排斥作用。

(2) 理想气体模型　理想气体状态方程是由研究低压下气体的行为导出的。但各气体在适用理想气体状态方程时多少有些偏差；压力越低，偏差越小，在极低压力下理想气体状态方程可较准确地描述气体的行为。极低的压力意味着分子之间的距离非常大，由图 1.1.1 可知，此时分子之间的相互作用非常小；又意味着分子本身所占的体积与此时气体所具有的非常大的体积相比可忽略不计，因而分子可近似被看做是没有体积的质点。于是从极低压力下气体的行为出发，抽象提出理想气体的概念。理想气体在微观上具有以下两个特征：

① 分子之间无相互作用力；

② 分子本身不占有体积。

理想气体可以看做是真实气体在压力趋于零时的极限情况。严格说来，只

有符合理想气体模型的气体才能在任何温度和压力下均服从理想气体状态方程，因此把在任何温度、压力下均服从理想气体状态方程的气体称为理想气体。然而，实际上绝对的理想气体是不存在的，它只是一种假想的气体。但是把较低压力下的气体作为理想气体处理，把理想气体状态方程用作低压气体近似服从的、最简单的 pVT 关系，却具有重要的实际意义。至于在多大压力范围可以使用 $pV=nRT$ 来计算各种真实气体的 pVT 关系，尚无明确的界限。因为这不仅与气体的种类和性质有关，还取决于对计算结果所要求的精度。通常，在低于几千个千帕的压力下，理想气体状态方程往往能满足一般的工程计算需要。此外，易液化的气体如水蒸气、氨气、二氧化碳气等适用的压力范围要窄些；而难液化的气体如氦气、氢气、氮气、氧气等所适用的压力范围相对较宽。

3. 摩尔气体常数

理想气体状态方程中的摩尔气体常数 R 的准确数值，是通过实验测定出来的。因真实气体只有在压力趋于零时才严格服从理想气体状态方程，所以原则上应测量一定量的气体在压力趋于零时的 p, V, T 数据，代入理想气体状态方程，算出 R 的数值。但在压力趋于零时，数据不易测准，所以 R 值的确定，实际是采用外推法来进行的。首先测量某些真实气体在一定温度 T 下于不同压力 p 时的摩尔体积 V_m，然后将 pV_m 对 p 作图，外推到 $p\to 0$ 处，求出所对应的 pV_m 值，进而计算 R 值。图 1.1.2 表示了一些气体在 300 K 下的 pV_m-p 图。按照波义尔定律，理想气体 pV_m 应不随 p 而变化，如图中虚线所示。而真实气体在不同 p 下，却有着不同的 pV_m 值。不过不同的真实气体尽管 pV_m-p 等温线的形状不同，但在 $p\to 0$ 时，pV_m 却趋于一共同值：2494.35 J·mol⁻¹，所以由此可得：

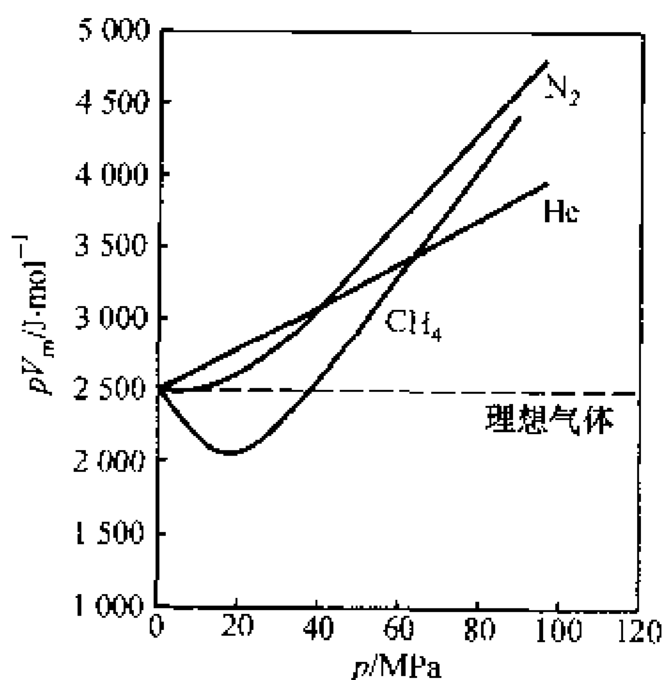


图 1.1.2 300K 下 N_2, He, CH_4 的 pV_m-p 等温线

$$R=\lim_{p\to 0}(pV_m)_T/T=2494.35\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}/300\ \mathrm{K}$$
$$=8.3145\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

在其它温度条件下进行类似的测定，所得 R 值完全相同。这一事实表明：在压力趋于零的极限条件下，各种气体的 pVT 行为均服从 $pV_m=RT$ 的定量关系，

R 是一个对各种气体都适用的常数。因理想气体是分子间没有相互作用力、分子本身又没有体积的气体，所以将一种气体分子换成另一种气体分子将不影响气体的 pVT 关系，故理想气体状态方程及气体常数 R 可适用于压力趋于零时的各种气体是必然的结论。

§1.2 理想气体混合物

将几种不同的纯理想气体混合在一起，即形成了理想气体混合物。本节讨论理想气体混合物的 pVT 关系。

1. 混合物的组成

混合物比纯物质多了组成变量。组成有多种表示法，这里先介绍其中的3种。

(1) 摩尔分数 x 或 y　物质B的摩尔分数定义为

$$x_B(\text{或 } y_B) \xlongequal{\text{def}} n_B \Big/ \sum_A n_A \tag{1.2.1}$$

即物质B的摩尔分数等于B的物质的量与混合物的总的物质的量之比，其量纲为一。显然 $\sum_B x_B = 1$ 或 $\sum_B y_B = 1$。本书对气体混合物的摩尔分数用 y 表示，对液体混合物的摩尔分数用 x 表示，以便区分。

(2) 质量分数 w_B　物质B的质量分数定义为

$$w_B \xlongequal{\text{def}} m_B \Big/ \sum_A m_A \tag{1.2.2}$$

即物质B的质量分数等于B的质量与混合物的总质量之比，其量纲为一。显然 $\sum_B w_B = 1$。

(3) 体积分数 φ_B　物质B的体积分数定义为

$$\varphi_B \xlongequal{\text{def}} x_B V_{m,B}^* \Big/ \left(\sum_A x_A V_{m,A}^* \right) \tag{1.2.3}$$

式中 $V_{m,A}^*$ 表示在一定温度、压力下纯物质A的摩尔体积。故物质B的体积分数等于混合前纯B的体积与混合前各纯组分体积总和之比，其量纲为一，$\sum_B \varphi_B = 1$。

2. 理想气体状态方程对理想气体混合物的应用

如前所述，由于理想气体的分子之间没有相互作用，分子本身又没有体积，

故理想气体的 pVT 性质与气体的种类无关，一种理想气体的部分分子被另一种理想气体的分子所置换，形成理想气体混合物后，理想气体的 pVT 性质并不改变，只是 $pV=nRT$ 中的 n 此时代表的是混合物中总的物质的量，所以理想气体混合物的状态方程为

$$pV=nRT=\left(\sum_{B} n_{B}\right)RT \tag{1.2.4a}$$

及

$$pV=\frac{m}{M_{mix}}RT \tag{1.2.4b}$$

式中 n_B 为混合物中某种气体的物质的量，m 为混合物的总质量，M_{mix}为混合物的摩尔质量。注意式中的 p,V 为混合物的总压及总体积。

混合物的摩尔质量定义为

$$M_{mix}\overset{\text{def}}{=\!=}\sum_{B} y_{B}M_{B} \tag{1.2.5}$$

式中 M_B 为混合物中某一组分 B 的摩尔质量。混合物的摩尔质量等于混合物中各物质的摩尔质量与其摩尔分数的乘积之和。

因混合物中任一物质 B 的质量 $m_B=n_BM_B$，而 $n_B=y_Bn$，所以混合物的总质量 m 与 M_{mix}有如下关系：

$$m=\sum_{B} m_{B}=\sum_{B} n_{B}M_{B}=n\sum_{B} y_{B}M_{B}=nM_{mix}$$

因此

$$M_{mix}=m/n=\sum_{B} m_{B}\Big/\sum_{B} n_{B} \tag{1.2.6}$$

即混合物的摩尔质量又等于混合物的总质量除以混合物的总的物质的量。

式(1.2.5)和式(1.2.6)都可以用来计算混合物的摩尔质量 M_{mix}。

3. 道尔顿定律

对于混合气体，无论是理想的还是非理想的，都可用分压力的概念来描述其中某一种气体所产生的压力，或者说某一种气体对总压力的贡献。**分压力**的数学定义为

$$p_{B}\overset{\text{def}}{=\!=}y_{B}p \tag{1.2.7}$$

即混合气体中某一组分 B 的分压 p_B 等于它的摩尔分数 y_B 与总压 p 的乘积。

因为混合气体中各种气体的摩尔分数之和 $\sum_{B} y_{B}=1$，所以各种气体的分压之和即等于总压：

$$p=\sum_{B} p_{B} \tag{1.2.8}$$

式(1.2.7)及式(1.2.8)对所有混合气体都适用，即使是高压下远离理想状态的气体混合物也同样适用。

对于理想气体混合物，已有式(1.2.4)：$pV=\left(\sum_B n_B\right)RT$，将 $y_B=n_B/\sum_B n_B$ 以及分压的定义式(1.2.7)代入，可得

$$p_B=n_BRT/V \tag{1.2.9}$$

即理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该组分单独存在于混合气体的温度 T 及总体积 V 的条件下所具有的压力。而混合气体的总压即等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和。这即为**道尔顿定律**，它是道尔顿(Dalton)于 1810 年发现的，亦称为道尔顿分压定律或分压定律。显然，道尔顿定律从原则上讲只适用于理想气体混合物，不过对于低压下的真实气体混合物也可以近似适用。式(1.2.9)常用来近似计算低压下真实气体混合物中某一组分的分压。

由于真实气体的分子之间是有相互作用的，且在混合气体中的相互作用不同于在纯气体中的，所以在压力相对较高时，这种差别不可忽略，此时混合物中某气体的分压将不等于它单独存在时的压力，故分压定律和式(1.2.9)都不再适用。

例 1.2.1　今有 300 K，104.365 kPa 的湿烃类混合气体(含水蒸气的烃类混合气体)，其中水蒸气的分压为 3.167 kPa。现欲得到除去水蒸气的 1 kmol 干烃类混合气体，试求：

(1) 应从湿烃混合气体中除去水蒸气的物质的量；

(2) 所需湿烃类混合气体的初始体积。

解：(1)设湿烃类混合气体中烃类混合气(A)和水蒸气(B)的分压分别为 p_A、p_B。$p_B=3.167$ kPa，$p_A=p-p_B=101.198$ kPa。由公式 $p_B=y_Bp=\frac{n_B}{\sum n_B}p$，可得

$$\frac{n_B}{n_A}=\frac{p_B}{p_A}$$

其中 n_A、n_B 分别为同样温度、体积中烃类混合气体和水蒸气的物质的量。现 $n_A=1$ kmol，故得

$$n_B=\frac{p_B}{p_A}n_A=\frac{3.167}{101.198}\times 1000\ \text{mol}=31.30\ \text{mol}$$

(2) 所求初始体积为 V

$$V=\frac{nRT}{p}=\frac{n_ART}{p_A}=\frac{n_BRT}{p_B}=\frac{31.30\ \text{mol}\times 8.315\ \text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}}{3.167\times 10^3\ \text{Pa}}=24.65\ \text{m}^3$$

4. 阿马加定律

对理想气体混合物，除有道尔顿分压定律外，还有与之相应的**阿马加**

(Amagat)**分体积定律**。该定律为:理想气体混合物的总体积 V 为各组分分体积 V_B^* 之和。其数学表达式为

$$V = \sum_B V_B^* \tag{1.2.10}$$

由理想气体混合物的状态方程(1.2.4a)很容易证明阿马加定律:

$$V = nRT/p = \left(\sum_B n_B\right)RT/p = \sum_B \left(\frac{n_B RT}{p}\right) = \sum_B V_B^*$$

其中

$$V_B^* = n_B RT/p \tag{1.2.11}$$

式(1.2.11)表明理想气体混合物中物质 B 的**分体积** V_B^* 等于纯气体 B 在混合物的温度及总压条件下所占有的体积。阿马加定律表明理想气体混合物的体积具有加和性,在相同温度、压力下,混合后的总体积等于混合前各组分的体积之和。

将式(1.2.11)及式(1.2.9)与式(1.2.4a)和式(1.2.1)相结合,可有:

$$y_B = V_B^*/V = p_B/p \tag{1.2.12}$$

即理想气体混合物中某一组分 B 的分体积与总体积之比或分压与总压之比等于该组分的摩尔分数 y_B。

阿马加定律是 19 世纪阿马加在研究低压混合气体时发现的。从原则上讲,它只适用于理想气体混合物,但对低压下的真实混合气体也近似适用。式(1.2.11)常用来计算低压下真实气体混合物中某一组分的分体积。高压下,混合前后气体的体积一般将发生变化,阿马加定律不再适用。这时需引入偏摩尔体积的概念进行加和计算,详见第四章。

§1.3　气体的液化及临界参数

1. 液体的饱和蒸气压

理想气体分子间没有相互作用力,所以在任何温度、压力下都不可能使其液化。而真实气体则不同,其分子间相互作用力随分子间距离的变化情况如前面图 1.1.1 中兰纳德－琼斯曲线所示。降低温度和增加压力都可使气体的摩尔体积减小,即分子间距离减小,这使得分子间引力增加,最终导致气体变成液体。

在一个密封容器中,当温度一定时,某一物质的气体和液体可达成一种动态平衡,即单位时间内由气体分子变为液体分子的数目与由液体分子变为气体分

子的数目相同,宏观上说即气体的凝结速度与液体的蒸发速度相同。我们把这种状态称为气液平衡。处于气液平衡时的气体称为**饱和蒸气**,液体称为**饱和液体**。在一定温度下,与液体成平衡的饱和蒸气所具有的压力称为**饱和蒸气压**。

表1.3.1列出了水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压。由表可知,不同物质在同一温度下可具有不同的饱和蒸气压,所以饱和蒸气压首先是由物质的本性所决定的。而对于任一种物质来说,不同温度下具有不同的饱和蒸气压,所以饱和蒸气压是温度的函数。由表1.3.1可以看出,饱和蒸气压是随温度的升高而急速增大的。当液体饱和蒸气压与外界压力相等时,液体沸腾,此时相应的温度称为液体的**沸点**。习惯将101.325 kPa外压下的沸点称为**正常沸点**。如水的正常沸点为100℃,乙醇的正常沸点为78.4℃,苯的正常沸点为80.1℃。在101.325 kPa的压力下,如果将水从20℃加热,随温度上升,水的饱和蒸气压会不断上升,当加热到100 ℃时,水的饱和蒸气压达到101.325 kPa,这时不仅液体表面的水分子可以汽化,液体内部的水分子也可以汽化产生气泡,所以液体在沸点时沸腾。在高原地带,外界的大气压较低,故水的沸点较低。而在压力高于101.325 kPa下加热水(如在高压容器中),水的沸点又会相应升高。

表1.3.1 水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压

水		乙醇		苯	
t/℃	p^*/kPa	t/℃	p^*/kPa	t/℃	p^*/kPa
20	2.338	20	5.671	20	9.9712
40	7.376	40	17.395	40	24.411
60	19.916	60	46.008	60	51.993
80	47.343	78.4	101.325	80.1	101.325
100	101.325	100	222.48	100	181.44
120	198.54	120	422.35	120	308.11

在一定温度下,在某一气液共存的系统中,如果蒸气的压力小于其饱和蒸气压,液体将蒸发变为气体,直至蒸气压力增至该温度下的饱和蒸气压,达到气液平衡为止。反之,如果蒸气的压力大于饱和蒸气压,则蒸气将部分凝结为液体,直至蒸气的压力降至该温度下的饱和蒸气压,达到气液平衡为止。只要压力不太高,有其它不溶于液体的惰性气体存在时液体的蒸发和气体的凝结也是如此。水在20℃时的饱和蒸气压为2.338 kPa,在大气环境中尽管有其它气体存在,只要大气中水的分压小于2.338 kPa,液体水就会蒸发成水蒸气。反之,如果大气中水蒸气的分压大于同温度下水的饱和蒸气压,水蒸气就会凝结成液体水。秋夜温度降低,使大气中水蒸气的分压大于饱和蒸气压,于是结出露珠。我们把大气中水蒸气的压力达到其饱和蒸气压时的情况,称为相对湿度为100%。北方冬季的相对湿度一般在30%左右,液体水很容易蒸发为水蒸气;而夏季的相对

湿度最高时可达到约90%，几近于饱和蒸气压，这时液体水不再容易变为水蒸气。这就是为什么人们在冬季感觉气候干燥、夏季感觉天气闷热的原因。

和液体类似，固体也存在饱和蒸气压。固体升华成蒸气，蒸气凝华成固体的现象，与液气之间的蒸发、凝结现象是类似的，这里就不再介绍了。

2. 临界参数

液体的饱和蒸气压随温度的升高而增大，因而温度越高，使气体液化所需的压力也越大。实验证明，每种液体都存在有一个特殊的温度，在该温度以上，无论加多大压力，都不可能使气体液化。我们把这个温度称为**临界温度**，以 T_c 或 t_c 表示。所以临界温度是使气体能够液化所允许的最高温度。

很显然，在临界温度以上，由于不再有液体存在，如以饱和蒸气压对温度作图，曲线将终止于临界温度。我们将临界温度 T_c 时的饱和蒸气压称为**临界压力**，以 p_c 表示。所以临界压力是在临界温度下使气体液化所需要的最低压力。在临界温度和临界压力下，物质的摩尔体积称为**临界摩尔体积**，以 $V_{m,c}$ 表示。临界温度，临界压力下的状态称为**临界状态**。

T_c，p_c、$V_{m,c}$统称为物质的**临界参数**，是物质的特性参数，某些纯物质的临界参数列于附录六中。

3. 真实气体的 $p-V_m$ 图及气体的液化

一定条件下真实气体的液化过程以及存在着临界点的情况，可以从根据实验数据绘制的 $p-V_m$ 图上清楚地看出来。图1.3.1是纯气体 $p-V_m$ 一般规律的示意图。图上每条曲线都是等温线，即真实气体在一定温度下摩尔体积随压力的变化情形。不同的物质因性质不同，$p-V_m$ 图会有所差异，但图1.3.1所示的基本规律对各种气体都是相同的。$p-V_m$ 等温线一般可以划分为 $T>T_c$，$T<T_c$ 及 $T=T_c$ 三种类型。

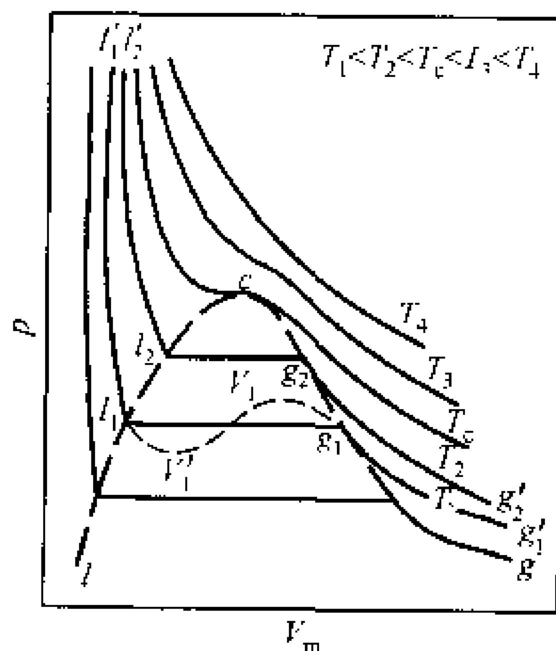


图1.3.1　真实气体 $p-V_m$ 等温线示意图

(1) $T<T_c$ 时，以 T_1 等温线为例，其中 g'_1g_1 段表示气体的摩尔体积随压力的增加而减小的情形。当压力增加到状态点 g_1 时，气体为饱和蒸气，压力为饱和蒸气压，体积为饱和蒸气的摩尔体积 $V_m(g)$。恒温继续压缩。气体开始并不断液化，产生状态点为 l_1 的饱和液体，

其摩尔体积为 $V_m(l)$。由于温度一定时，液体的饱和蒸气压一定，故只要有气相存在，压力则维持在饱和蒸气压值不变。l_1g_1 水平线段表示气－液两相共存时的情况。这时的摩尔体积是气－液两相共存时的摩尔体积。若气相、液相的物质的量分别为 $n(g)$，$n(l)$，总物质的量为 $n=n(g)+n(l)$，则

$$V_m=\frac{n(g)V_m(g)}{n}+\frac{n(l)V_m(l)}{n}$$

随着气体不断变为液体，摩尔体积不断减小，当达到状态点 l_1 时，气体全部液化，均变为饱和液体，摩尔体积为饱和液体的摩尔体积 $V_m(l)$。再继续加压则为液体的恒温压缩，由于液体的可压缩性很小，所以液体的压缩曲线 l_1l_1'很陡。

(2) $T=T_c$ 时的情形。温度升高，例如 T_2 等温线，形状与 T_1 等温线相似，只是气－液共存的水平线段较 T_1 线段缩短，这是由于温度升高饱和蒸气压增大，饱和气体的摩尔体积减小，而饱和液体的摩尔体积增大，造成气、液两相的摩尔体积之差减小。随温度升高，水平线段越来越短，直至达到 $T=T_c$ 时，水平线段缩为一点，成为一个拐点 c。c 点即是**临界点**，它所对应的温度、压力、摩尔体积就是 T_c，p_c，$V_{m,c}$。此时气、液两相的摩尔体积及其它性质完全相同，因而界面消失，气态和液态已经不能区分。这就是临界状态。$T=T_c$ 等温线在临界点处，数学上有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c}=0\quad\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c}=0$$

这个特征在以后讨论真实气体状态方程时将会用到。

(3) $T>T_c$ 时，以 T_4 曲线为例，此时气体无论加多大压力也不能变为液体，等温线为一条光滑曲线。

由以上讨论可知，图 1.3.1 中 lcg 虚线所包含的区域为气－液两相共存区[①]，lcg 曲线以外为单相区。既然在临界点气液已不可区分，在单相区内气态液态是连续的，并不存在着气相区与液相区的分界线。只能说 lcg 曲线外左下方为液态，cg 曲线右方为气态。

温度压力略高于临界点的状态，称为**超临界流体**。超临界流体密度很大，具有溶解性能。在恒温变压或恒压变温时，体积变化很大，改变了溶解性能，故可用于提取某些物质，这种技术称为超临界萃取。

---

① lcg 共存区以内的 S 型虚线所代表的意义将在下节叙述。

§1.4　真实气体状态方程

在压力较高时，将理想气体状态方程用于真实气体将产生偏差。为了描述真实气体的 pVT 性质，曾提出过上百种状态方程。这里主要介绍范德华方程，简述维里方程及其它几个方程。真实气体的状态方程一般有一个共同的特点，就是它们均是在理想气体状态方程的基础上，经过修正得出的，在压力趋于零时，可还原为理想气体状态方程。

1. 真实气体的 pV_m-p 图及波义尔温度

如前面图 1.1.2 所示，一定温度下理想气体的 pV_m 值是不随压力变化的，而真实气体的 pV_m 却是随压力的增加而变化。在某一温度下，不同气体 pV_m-p 曲线一般可有三种类型：pV_m 随 p 的增加而增加；pV_m 随 p 的增加，开始不变，然后增加；pV_m 随 p 的增加，开始先下降，然后再上升。对同一种气体测量不同温度下的 pV_m-p 曲线，也会出现这三种情况。图 1.4.1 为气体这三种 pV_m-p 曲线的示意图。如图所示，任何气体都有一个特殊的温度 T_B，称为**波义尔温度**。在波义尔温度下，当压力趋于零时，pV_m-p 等温线的斜率为零。波义尔温度的定义为

$$\lim_{p\to 0}\left[\frac{\partial(pV_m)}{\partial p}\right]_{T_B}=0 \qquad (1.4.1)$$

每一种气体都有自己的波义尔温度，在该温度下，气体在几百千帕的压力范围内可较好地符合理想气体状态方程或说符合波义尔定律。波义尔温度一般为气体临界温度的 2～2.5 倍。

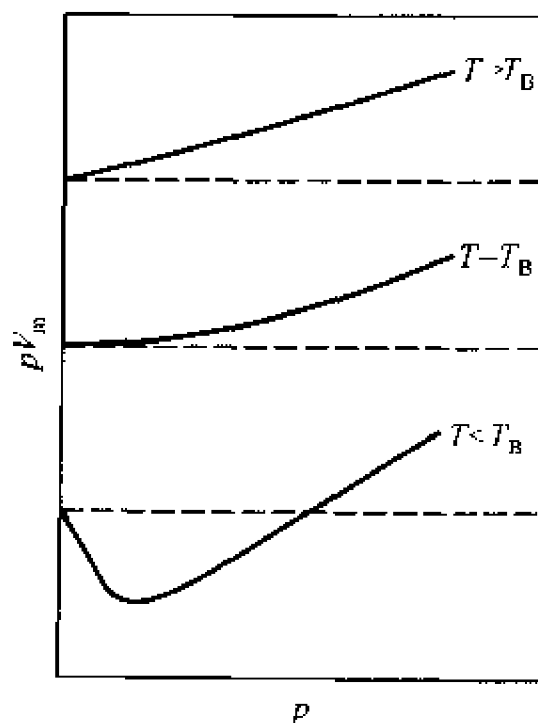


图 1.4.1　气体在不同温度下的 pV_m-p 示意图

图 1.1.2 及图 1.4.1 中 pV_m-p 曲线的三种类型可用高于、等于、低于波义尔温度来划分。

三种不同曲线的存在可用真实气体的分子之间具有相互作用和分子本身占有体积来说明。压力是由于气体分子在作无规则热运动时碰撞器壁的结果。理想气体的压力，是在气体分子间无相互作用条件下的

压力。对于真实气体,由 § 1.1 可知,分子之间在一般条件下是有相互吸引作用的。对于不靠近器壁的气体分子,由于受到来自四面八方的引力,故总的来看,引力的作用相互抵消了。而靠近器壁的分子,因只受到内部分子的吸引,故受到的净的引力是不对称的,即受到的是一个将其拉向内部的引力。这种向内的引力,减弱了气体分子对器壁的碰撞,使得真实气体的 pV_m 与理想气体相比趋于减小。另一方面,由于真实气体分子本身占有体积,气体的 V_m 不再是 1 mol 分子自由活动的空间,而是自由活动空间加上因分子本身占有体积而不可压缩的空间。这样 1 mol 真实气体实际所占空间要大于理想气体的 V_m。在压力升高时,体积效应变得越来越不可忽略。这种作用使得真实气体的 pV_m 项与理想气体相比趋于增大。由此可知,真实气体的 pV_m 随 p 的变化是受两个相反因素制约的。由于温度对这两种因素的影响不一样,所以有三种类型的 pV_m-p 曲线出现。在 $T<T_B$ 时,随着压力由低到高,开始是引力作用占主导地位,而后是体积效应起主导作用,故 pV_m 随 p 的变化在经历一最小值后,随 p 的增加而增加;在 $T=T_B$ 时,开始时两种作用相互抵消,而后体积效应起主导作用,故 pV_m-p 曲线开始有一水平过渡,然后随压力而上升;在 $T>T_B$ 时,始终是体积效应起主导作用,故 pV_m 随 p 从一开始就呈上升趋势。

不同气体具有不同的波义尔温度,所以在某一相同温度下,不同气体会表现出不同的 pV_m-p 曲线,如图 1.1.2 所示。

2. 范德华方程

描述真实气体的状态方程一般可分为两类,一类是纯经验公式;另一类则是有一定物理模型基础的半经验方程。后一类中最有代表性的是范德华方程。

(1) 范德华方程 1873 年荷兰科学家范德华(van der Waals)从理想气体与真实气体的差别出发,用硬球模型来处理真实气体,提出了压力修正项(a/V_m^2)及体积修正项 b,得出了适用于中低压力下的真实气体状态方程式。理想气体的压力是分子间无相互作用力时表观的压力,理想气体的摩尔体积是每摩尔气体分子自由活动的空间。范德华认为真实气体处在实际的 p,V_m、T 条件时,如果分子间的相互吸引力不复存在,则表现出的压力应高于压力 p,为 $p+a/V_m^2$;由于分子本身占有体积,所以每摩尔气体分子的自由活动空间应小于它的摩尔体积 V_m,为 V_m-b。将修正后的压力、摩尔体积代入理想气体状态方程的对应项,即得

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT \tag{1.4.2a}$$

该式即为著名的**范德华方程**。将 $V_m=V/n$ 代入上式,经整理可得适用于气体

物质的量为 n 的范德华方程：

$$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \tag{1.4.2b}$$

式中 a,b 称为**范德华常数**。某些气体的范德华常数见附录七。

压力修正项(a/V_m^2)又称作**内压力**，说明分子间相互吸引力对压力的影响反比于 V_m^2，也就是反比于分子间距离 r 的六次方。一般说来，分子间引力越大，则 a 值越大。a 的单位是 $Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$。范德华认为，常数 a 只与气体种类有关，与温度条件无关。

体积修正项 b 表示每摩尔真实气体因分子本身占有体积而使分子自由活动空间减小的数值。显然，常数 b 应与气体性质有关，也是物质的一种特性常数。b 的单位是 $m^3 \cdot mol^{-1}$。范德华还曾按照硬球模型，进一步导出 b 是 1 mol 硬球气体分子本身体积的 4 倍，范德华认为常数 b 也与气体的温度无关。

真实气体当压力 $p \to 0$ 时，$V_m \to \infty$，此时范德华方程中($p+a/V_m^2$)及(V_m-b)两项分别化简为 p 及 V_m，还原为理想气体状态方程。

从现代理论来看，范德华对内压力反比于 V_m^2，以及 b 的导出等观点都不尽完善，所以范德华方程是一种简化了的真实气体的数学模型。人们常常把任何温度、压力条件下均服从范德华方程的气体称作**范德华气体**。各种真实气体的范德华常数 a 与 b，可由实验测定的 p,V_m,T 数据拟合得出，也可以通过气体的临界参数求取。精确测定表明 a,b 除了与气体种类有关外，还与气体的温度有关，甚至不同的拟合方法也会得出不同的数值。

(2) 范德华常数与临界参数的关系　前曾叙述临界温度 T_c 下的 $p-V_m$ 等温线在临界点处的一阶、二阶导数均为零，即 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c}=0$，$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c}=0$。将范德华方程(1.4.2a)写成 T_c 下的 $p-V_m$ 的函数关系：

$$p=\frac{RT_c}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$$

对其进行一阶、二阶求导，并令其导数为零，则有：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c}=\frac{-RT_c}{(V_m-b)^2}+\frac{2a}{V_m^3}=0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c}=\frac{2RT_c}{(V_m-b)^3}-\frac{6a}{V_m^4}=0$$

联立求解，解得的 V_m 值即临界摩尔体积 $V_{m,c}$，再将其代入上式及范德华方程

式(1.4.2a),可得

$$V_{m,c}=3b,\quad T_c=8a/27Rb,\quad p_c=a/27b^2 \tag{1.4.3}$$

式(1.4.3)表明范德华常数 a、b 与气体的临界参数的关系。由于 $V_{m,c}$ 较难测准,故一般可由 p_c,T_c 求算 a,b:

$$a=27R^2T_c^2/64p_c \qquad b=RT_c/8p_c \tag{1.4.4}$$

(3) 范德华方程的应用　如果用范德华方程来计算 $p-V_m$ 等温线,可发现在临界温度以上时,计算所得 $p-V_m$ 等温线与实验所得 $p-V_m$ 等温线符合较好,但在临界温度以下的气-液两相共存区,则有较大差别。由范德华方程计算的 $p-V_m$ 等温线在该区域内出现一个极大值和一个极小值,如图 1.3.1 中 $g_1V_1V'_1l_1$ 的 S 形曲线所示,这是与实际情况应为水平线段不相符的。随温度升高,极大值与极小值逐渐靠拢,最后至临界温度 T_c 时,两点汇聚成 T_c 曲线上的拐点 c,即临界点。不过 S 形曲线中 g_1V_1 和 $l_1V'_1$ 线中的部分线段却分别有着过饱和蒸气和过热液体 pVT 关系的含义。

用范德华方程求解真实气体的 pVT 关系时,首先要有该气体的范德华常数 a 与 b。但在由已知温度 T,压力 p 求摩尔体积 V_m 时,遇到解一元三次方程的问题。当 $T>T_c$ 时,在任何 p 下,均得一个实根和两个虚根,虚根无意义;当 $T=T_c$,且 $p=p_c$ 时,得三个相等的实根即临界摩尔体积 $V_{m,c}$,其它压力下得一个实根及两个虚根;当 $T<T_c$ 时,p 为该温度的饱和蒸气压 p^* 时,可得三个不等实根,其中最大的为饱和蒸气的 $V_m(g)$,最小的为饱和液体的 $V_m(l)$;p 小于该温度下的饱和蒸气压 p^* 时,或得三个实根,其中最大的即为所求的解,或得一个实根及两个虚根。

范德华方程提供了一种真实气体的简化模型,从理论上分析了真实气体与理想气体的区别,是被人们公认的处理真实气体的经典方程。实践表明,许多气体在几个兆帕的中压范围内,其 pVT 性质能较好地服从范德华方程,计算精度要高于理想气体状态方程。但由于范德华方程未考虑温度对 a、b 值的影响,故在压力较高时,还不能满足工程计算上的需要。值得指出的是,范德华提出的从分子间相互作用力与分子本身体积两方面来修正其 pVT 行为的思想与方法,为以后建立某些更准确的真实气体状态方程奠定了一定的基础。

例 1.4.1　若甲烷在 203 K,2 533.1 kPa 条件下服从范德华方程,试求其摩尔体积。

解:　式(1.4.2a)所示范德华方程可整理成

$$V_m^3-(b+RT/p)V_m^2+(a/p)V_m-ab/p=0$$

由题可知,CH_4 的 $T=203$ K,$p=2533.1\times10^3$ Pa,它的范德华常数可由附录查出:

$$a=2.283\times10^{-1}\ \mathrm{Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}} \qquad b=0.4728\times10^{-4}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

这些数值代入上式,可整理得

$$\{V_m/(\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}})\}^3-7.091\times10^{-4}\{V_m/(\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}})\}^2+$$
$$9.013\times10^{-8}\{V_m/(\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}})\}-3.856\times10^{-12}=0$$

因该题中 $T>T_c$,故解此三次方程可得一实根:

$$V_m=5.606\times10^{-4}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

3. 维里方程

维里一词来源于拉丁文 virial,是"力"的意思。**维里方程**是卡末林-昂尼斯(Kammerlingh-Onnes)于 20 世纪初作为纯经验方程提出的。一般有两种形式:

$$pV_m=RT\left(1+\frac{B}{V_m}+\frac{C}{V_m^2}+\frac{D}{V_m^3}+\cdots\right) \tag{1.4.5}$$

$$pV_m=RT(1+B'p+C'p^2+D'p^3+\cdots) \tag{1.4.6}$$

式中 $B,C,D,\cdots$ 与 $B',C',D',\cdots$ 分别称为第二、第三、第四……维里系数。它们都是温度 T 的函数,并与气体的本性有关。两式中的维里系数有不同的数值和单位,其值通常由实测的 pVT 数据拟合得出。当压力 $p\to0$,体积 $V_m\to\infty$ 时,维里方程还原为理想气体状态方程。虽然维里方程表示成无穷级数的形式,但实际上通常只用最前面的几项进行计算。在计算精度要求不高时,有时只用到第二项即可,所以第二维里系数较其它维里系数更为重要。

维里方程最初虽然完全是一个经验方程,但后来从统计力学的角度得到了证明,所以维里方程已由原来的纯经验式发展为具有一定理论意义的方程。第二维里系数反映了两个气体分子间的相互作用对气体 pVT 关系的影响,第三维里系数则反映了三分子相互作用引起的偏差。因此,通过由宏观 pVT 性质测定拟合得出的维里系数,可建立起宏观的 pVT 性质与微观领域的势能函数之间的联系。

4. 其它重要方程举例

除范德华方程和维里方程外,还有许多其它描述真实气体行为的状态方程。它们大多是从范德华方程或维里方程的基础出发,引入更多的参数来修正真实气体与理想气体的偏差,以提高计算精度。下面再简单介绍其中几个较为重要的状态方程。

(1) R-K(Redlich-Kwong)方程

$$\left[p+\frac{a}{T^{1/2}V_m(V_m+b)}\right](V_m-b)=RT \quad (1.4.7)$$

式中 a,b 为常数,但不同于范德华方程中的常数。该方程适用于烃类等非极性气体,且适用的 T,p 范围较宽。对极性气体精度较差。

(2) B－W－R(Benedict－Webb－Rubin)方程

$$p=\frac{RT}{V_m}+\left(B_0RT-A_0-\frac{C_0}{T^2}\right)\frac{1}{V_m^2}+(bRT-a)\frac{1}{V_m^3}$$
$$+a\alpha\frac{1}{V_m^6}+\frac{c}{T^2V_m^3}\left(1+\frac{\gamma}{V_m^2}\right)e^{-\gamma/V_m^2} \quad (1.4.8)$$

式中 A_0,B_0,C_0,α,γ,a,b,c 均为常数,该方程为8参数状态方程。一般说来,方程中的参数越多,方程的计算精确度越高,但计算越麻烦。随着计算机的普及,计算多参数方程已并非难事。B－W－R 方程较适用于碳氢化合物及其混合物的计算,不仅适用于气相,且适用于液相。

(3) 贝塞罗(Berthelot)方程

$$\left(p+\frac{a}{TV_m^2}\right)(V_m-b)=RT \quad (1.4.9)$$

很显然,该方程是在范德华方程的基础上,考虑了温度对分子间相互吸引力的影响而提出的。

§1.5 对应状态原理及普遍化压缩因子图

理想气体状态方程是一个不涉及各种气体各自特性的普遍化方程。真实气体状态方程中常含有与气体种类有关的特性常数,如范德华常数、维里系数等等。能否导出一个普遍化的真实气体状态方程,这一直是从事工程计算的人们颇感兴趣的课题,而对应状态原理在这方面给了人们很大的启迪。

1. 压缩因子

描述真实气体的 pVT 性质中,最简单、最直接、最准确、适用的压力范围也最广泛的状态方程,是将理想气体状态方程用压缩因子 Z 加以修正,即

$$pV=ZnRT \quad (1.5.1a)$$

或

$$pV_m=ZRT \quad (1.5.1b)$$

由此可知，压缩因子的定义为

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.5.1c)$$

压缩因子的量纲为一。很显然，Z 的大小反映出真实气体对理想气体的偏差程度，即 $Z=\dfrac{V_m(\text{真实})}{V_m(\text{理想})}$。对于理想气体，在任何温度压力下 Z 恒等于 1。当 $Z<1$ 时，说明真实气体的 V_m 比同样条件下理想气体的为小，此时真实气体比理想气体易于压缩；反之，当 $Z>1$ 时，说明真实气体的 V_m 比同样条件下理想气体的为大，此时真实气体比理想气体难于压缩。由于 Z 反映出真实气体压缩的难易程度，所以将它称为压缩因子。

根据压缩因子定义，对比式(1.4.5)及式(1.4.6)可知，维里方程实际上即是将压缩因子 Z 表示成 V_m 和 p 的级数关系，即

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots$$

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots$$

引入压缩因子概念后，表示真实气体对理想情况的偏差随压力的变化，就可以不用 pV_m-p 等温线，而用 $Z-p$ 等温线。由于任何气体在 $p\to 0$ 时均接近理想气体，故 $Z-p$ 图中所有真实气体在任何温度下的曲线，在 $p\to 0$ 时均趋于 $Z=1$ 这一点。$Z-p$ 图中等温线的形状与 pV_m-p 图中曲线的形状是相同的。

真实气体的压缩因子在一般计算中可用下面将要讲到的压缩因子图的方法来求。在精确计算时，则需通过实测真实气体的 pVT 数据，然后由定义式(1,5,1c)来求算。许多真实气体的 pVT 数据可由手册和文献查出，值得一提的是，以前受技术条件的制约，气体的 pVT 数据多是中低压范围的。随着科学技术的进步，测量几十甚至几百兆帕下的气体的 pVT 数据已不是难事。所以现在有许多气体在高压下的 pVT 数据可以从手册或文献中查到。实际工作中，可根据需要作出某种气体在某一温度下的 $Z-p$ 曲线或将 $Z-p$ 关系用计算机关联，然后求出工作压力下 Z 的数值，代入式(1.5.1a)来计算真实气体 pVT 的数值。在压力变化范围较大的情况下，计算机关联可采用分段进行的方法，以提高关联的精度。

将压缩因子概念应用于临界点，可得出**临界压缩因子** Z_c：

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \quad (1.5.2)$$

将实测各物质的 p_c，$V_{m,c}$和 T_c值代入上式可得大多数物质的 Z_c值约在 0.26～

0.29 内，见附录六。

若将临界参数与范德华常数之间的关系式(1.4.3)代入上式，可得

$$Z_c = 3/8 = 0.375$$

这一结果表明：若范德华方程能够精确描述各真实气体，则各种气体应有相同的 Z_c 值。由实验测得的大多数气体的 Z_c 值与 0.375 有较大偏离，这说明范德华气体模型只是一个近似的模型，与气体的真实情况还有一定的距离。但这一结果却反映出气体的临界压缩因子 Z_c 大体上是一个与气体性质无关的常数，暗示了各种气体在临界状态下的性质具有一定的普遍规律，这为以后在工程计算中建立一些普遍化的 pVT 经验关系奠定了一定的基础。

2. 对应状态原理

各种真实气体虽然性质不同，但在临界点时却有一共同性质，即临界点处的饱和蒸气与饱和液体无区别。以临界参数为基准，将气体的 p, V_m, T 分别除以相应的临界参数，则有：

$$p_r = p/p_c \qquad V_r = V_m/V_{m,c} \qquad T_r = T/T_c \tag{1.5.3}$$

p_r, V_r, T_r 分别称为**对比压力**、**对比体积**和**对比温度**[①]，又统称为气体的**对比参数**。注意对比温度必须使用热力学温度。对比参数反映了气体所处状态偏离临界点的倍数。三个量的量纲均为 1。

范德华指出，各种不同的气体，只要有两个对比参数相同，则第三个对比参数必定（大致）相同，这就是**对应状态原理**。人们把具有相同对比参数的气体称为处于相同的对应状态。

范德华将式(1.5.3)所示的对比参数代入范德华方程(1.4.2a)，得到：

$$p_r \cdot p_c = \frac{RT_rT_c}{(V_rV_{m,c} - b)} - \frac{a}{V_r^2V_{m,c}^2}$$

然后将式(1.4.4)所示范德华常数 a, b 与临界参数的关系代入上式，整理后得：

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \tag{1.5.4}$$

该式中已不再出现与物性有关的常数 a, b，因而具有普遍性，称为**普遍化范德华**

---

① 对于氢(H_2)、氦(He)、氖(Ne)三种气体，对比压力、对比温度应分别采用如下计算公式：

$$p_r = \frac{p}{p_c + 800\ \text{kPa}} \qquad T_r = \frac{T}{T_c + 8\ \text{K}}$$

方程。在普遍化方程中，不同气体的特性实际上隐含在对比状态参数中，方程的准确性也决不会超出范德华方程的水平，它应当是对应状态原理的一种具体函数形式。这种推导揭示了一种把实际气体的 pVT 关系进行普遍化的方法，对其它普遍化关系的建立有一定的启发。

3. 普遍化压缩因子图

把对比状态参数的表达式(1.5.3)引入压缩因子的定义式(1.5.1c)，并结合式(1.5.2)可得：

$$Z \xlongequal{\text{def}} \frac{pV_{\text{m}}}{RT} = \frac{p_{\text{c}}V_{\text{m,c}}}{RT_{\text{c}}} \cdot \frac{p_{\text{r}}V_{\text{r}}}{T_{\text{r}}} = Z_{\text{c}}\frac{p_{\text{r}}V_{\text{r}}}{T_{\text{r}}} \tag{1.5.5}$$

实验表明，大多数气体的临界压缩因子 Z_{c} 在 0.27～0.29 的范围内，可近似作为常数处理。上式说明无论气体的性质如何，处在相同对应状态的气体，具有相同的压缩因子。换句话说，也就是当不同气体处在偏离其临界状态程度相同的状态时，它们偏离理想气体的程度也相同。已知对比参数 p_{r}，T_{r}，V_{r} 中只有两个是独立变量，所以可将 Z 表示为两个对比参数的函数。通常选 p_{r}，T_{r} 为变量：

$$Z = f(p_{\text{r}}, T_{\text{r}}) \tag{1.5.6}$$

荷根(Hongen O A)及华德生(Watson K M)在 20 世纪 40 年代用若干种无机、有机气体实验数据的平均值，描绘出图 1.5.1 的等 T_{r} 线，表达了式(1.5.6)的普遍化关系，称为**双参数普遍化压缩因子图**。由于此普遍化压缩因子图适用于各种气体，故由图中查到的压缩因子的准确性并不高，但可满足工业上的应用。

由图 1.5.1 可知，在任何 T_{r} 下，当 $p_{\text{r}} \to 0$ 时，$Z \to 1$；而在 p_{r} 相同时，T_{r} 越大，Z 偏离 1 的程度越小，这说明低压高温的气体更接近理想气体。$T_{\text{r}} < 1$ 时，$Z - p_{\text{r}}$ 曲线均中断于某一 p_{r} 点，这是因为 $T_{\text{r}} < 1$ 的真实气体升压到饱和蒸气压时会液化。在 T_{r} 不太高时，大多数 $Z - p_{\text{r}}$ 曲线随 p_{r} 的增加先下降后上升，经历一个最低点。这反映出真实气体在加压过程中从开始的较易压缩转变到后来的较难压缩的情况，其原因如 §1.4 中所述。

普遍化压缩因子图有很大的实用价值，因为只要知道了真实气体所处状态及临界参数，即可从图上查出 Z 值，然后通过式(1.5.1b) $pV_{\text{m}} = ZRT$ 对真实气体进行计算。在应用时会遇到下面三种情况。

(1) 由 p，T 求 Z 和 V_{m}　这是最常用也是最简单的一类情况，可直接使用普遍化压缩因子图。先找出所需的 T_{r} 等温线，然后读出所求 p_{r} 下的 Z 值，由式(1.5.1b)即可计算得 V_{m}。

(2) 由 T，V_{m} 求 Z 和 p，　这种情况需通过在压缩因子图上作辅助线来求

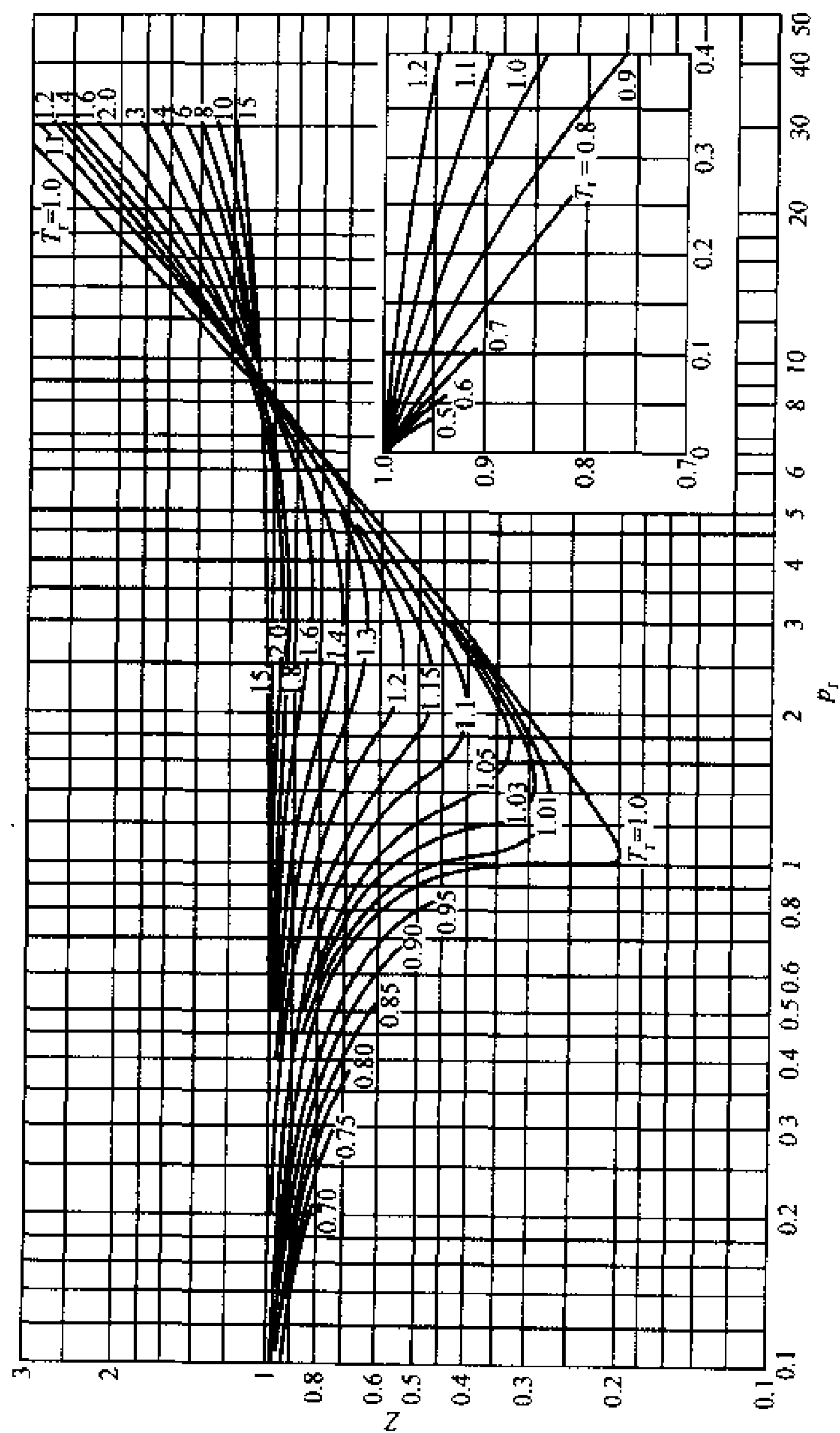


图 1.5.1 双参数普遍化压缩因子图

解。因 T, V_m已知,故有

$$Z=\frac{pV_m}{RT}=\frac{p_c V_m}{RT}\cdot p_r$$

式中$\frac{p_c V_m}{RT}$为常数,故 Z 与 p_r为直线关系。将该直线绘在图 1.5.1 上,该线与图上所求 T_r的等温线的交点所对应的 Z 和 p_r即为所求。具体计算见例 1.5.1。

(3) 由 p, V_m求 Z 和 T_r 这种情况需作辅助图。因 p, V_m已知,故有

$$Z=\frac{pV_m}{RT}=\frac{pV_m}{RT_c}\cdot\frac{1}{T_r}$$

式中$\frac{pV_m}{RT_c}$为一常数。在坐标纸上先按上式绘出 $Z-T_r$曲线,再由普遍化的压缩因子图找出给定 p 下的 Z 与 T_r关系并将其绘于同一坐标纸上,两线交点处所对应的 Z 和 T_r即为所求。具体计算见例 1.5.2。

例 1.5.1 应用压缩因子图求 80℃,1 kg 体积为 10 dm^3 的乙烷气体的压力。

解: 由附录查得乙烷的 $t_c=32.18$ ℃,$p_c=4.872$ MPa。乙烷的摩尔质量 $M=30.07\times10^{-3}$kg·mol^{-1},故题给乙烷的摩尔体积为

$$V_m=\frac{V}{n}=\frac{VM}{m}=\frac{10\ \text{dm}^3\times30.07\times10^{-3}\ \text{kg·mol}^{-1}}{1\ \text{mol}}$$

$$=0.3007\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T_r=\frac{T}{T_c}=\frac{273.15+80}{273.15+32.18}=1.157$$

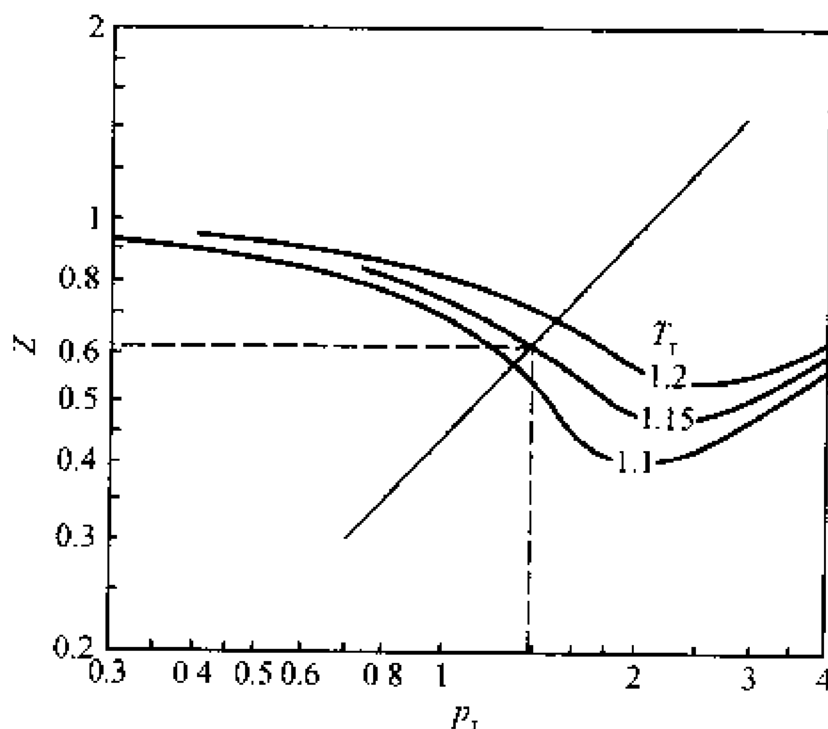


图 1.5.2 例 1.5.1 附图

由上面分析可知

$$Z=\frac{p_c V_m}{RT}p_r=\frac{4.872\times10^6\text{Pa}\times0.3007\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}{8.315\ \text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times353.15\ \text{K}}p_r$$
$$=0.4989\ p_r$$

按此式在普遍化压缩因子图上作 $Z-p_r$ 辅助线如图 1.5.2 所示。

内插法估计 $T_r=1.157$ 的 $Z-p_r$ 线与上述 $Z=0.4989p_r$ 线相交于 $Z=0.64$，$p_r=1.28$ 点。故所求压力

$$p=p_r p_c=1.28\times4.872\ \text{MPa}=6.24\ \text{MPa}$$

或
$$p=\frac{ZRT}{V_m}=\frac{0.64\times8.315\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times353.15\ \text{K}}{0.3007\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}$$
$$=6.25\ \text{MPa}$$

***例 1.5.2** 已知甲烷在 $p=14.186$ MPa 下 $c=6.02\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，试用普遍化压缩因子图求其温度。

解： 由附录查得甲烷的 $t_c=-82.62$℃，$p_c=4.596$ MPa。$V_m=1/c$。由上面分析可得

$$Z=\frac{pV_m}{RT_c}\times\frac{1}{T_r}=\frac{p}{cRT_c}\times\frac{1}{T_r}$$
$$=\frac{14.186\times10^6\text{Pa}}{6.02\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\times10^3\times8.315\ \text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times190.53\ \text{K}}\times\frac{1}{T_r}$$
$$=1.487/T_r$$
$$p_r=p/p_c=14.186/4.596=3.087$$

从压缩因子图上查得 $p_r=3.087$ 时 Z 与 T_r 的关系如下：

Z	0.64	0.72	0.86	0.94	0.97
T_r	1.3	1.4	1.6	1.8	2.0

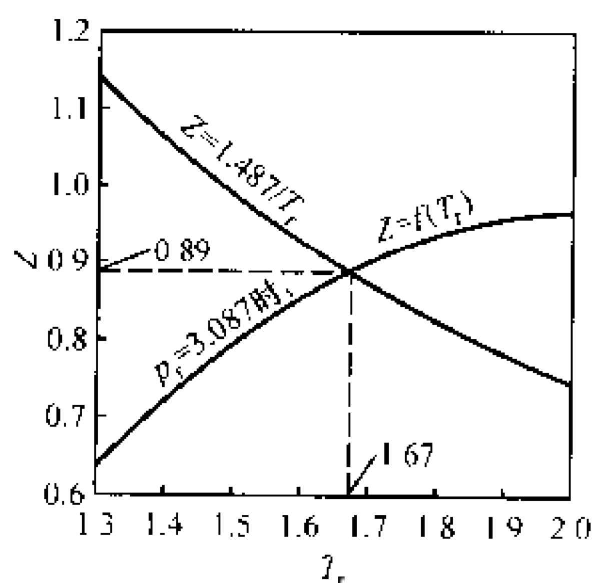


图 1.5.3 例 1.5.2 附图

将 $Z-T_r$ 关系及 $Z=1.487/T_r$ 曲线绘于坐标纸上如图 1.5.3 所示。两曲线的交点坐标为 $Z=0.89, T_r=1.67$，于是得

$$T=T_r T_c=1.67\times 190.53\ \mathrm{K}=318.2\ \mathrm{K}$$

或
$$T=\frac{p}{Zc R}=\frac{14.186\times 10^6\mathrm{Pa}}{0.89\times 6.02\times 10^3\mathrm{mol\cdot m^{-3}}\times 8.315\mathrm{Pa\cdot m^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}=318.4\ \mathrm{K}$$

习 题

1.1 物质的体膨胀系数 α_V 与等温压缩率 κ_T 的定义如下：

$$\alpha_V=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

试导出理想气体的 α_V，κ_T 与压力、温度的关系。

答：$\alpha_V=T^{-1}$，$\kappa_T=p^{-1}$

1.2 气柜内贮有 121.6 kPa，27℃ 的氯乙烯（C_2H_3Cl）气体 300 m^3，若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间，试问贮存的气体能用多少小时？

答：10.15h

1.3 0℃，101.325 kPa 的条件常称为气体的标准状况，试求甲烷在标准状况下的密度。

答：0.716 $kg\cdot m^{-3}$

1.4 一抽成真空的球形容器，质量为25.000 0g。充以 4℃ 水之后，总质量为125.000 0g。若改充以 25 ℃，13.33 kPa 的某碳氢化合物气体，则总质量为 25.016 3 g。试估算该气体的摩尔质量。水的密度按 1 $g\cdot cm^3$ 计算。

答：30.31 $g\cdot mol^{-1}$

1.5 两个容积均为 V 的玻璃球泡之间用细管连接，泡内密封着标准状况下的空气。若将其中一个球加热到 100℃，另一个球则维持 0℃，忽略连接细管中气体体积，试求该容器内空气的压力。

答：117.0kPa

1.6 0℃ 时氯甲烷（CH_3Cl）气体的密度 ρ 随压力的变化如下。试作 $\frac{\rho}{p}-p$ 图，用外推法求氯甲烷的相对分子质量。

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/g\cdot dm^{-3}$	2.307 4	1.526 3	1.140 1	0.757 13	0.566 60

答：50.5

1.7 今有 20℃ 的乙烷－丁烷混合气体，充入一抽成真空的 200 cm^3 容器中，直至压力达 101.325 kPa，测得容器中混合气体的质量为 0.389 7 g。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

答：y(乙烷)＝0.401；p(乙烷)＝40.63 kPa；
y(丁烷)＝0.599；p(丁烷)＝60.69kPa

1.8 试证明理想混合气体中任一组分B的分压力 p_B 与该组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下的压力相等。

1.9 如图所示一带隔板的容器中，两侧分别有同温同压的氢气与氮气，二者均可视为理想气体。

H_2	$3dm^3$	N_2	$1dm^3$
p	T	p	T

(1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板，且隔板本身的体积可忽略不计，试求两种气体混合后的压力；

(2) 隔板抽去前后，H_2 及 N_2 的摩尔体积是否相同？

(3) 隔板抽去后，混合气体中 H_2 与 N_2 的分压力之比以及它们的分体积各为若干？

答：(3) $p(H_2):p(N_2)=3:1$

$V(H_2)=3\ dm^3, V(N_2)=1dm^3$

1.10 氯乙烯、氯化氢及乙烯构成的混合气体中，各组分的摩尔分数分别为0.89，0.09及0.02。于恒定压力101.325 kPa下，用水吸收其中的氯化氢，所得混合气体中增加了分压力为2.670 kPa的水蒸气。试求洗涤后的混合气体中 C_2H_3Cl 及 C_2H_4 的分压力。

答：$p(C_2H_3Cl)=96.487$ kPa；

$p(C_2H_4)=2.168$ kPa

1.11 室温下一高压釜内有常压的空气。为进行实验时确保安全，采用同样温度的纯氮进行置换，步骤如下：向釜内通氮直到4倍于空气的压力，尔后将釜内混合气体排出直至恢复常压。重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数　设空气中氧、氮摩尔分数之比为1:4。

答：0.313%

1.12 CO_2 气体在40℃时的摩尔体积为 $0.381\ dm^3\cdot mol^{-1}$。设 CO_2 为范德华气体，试求其压力，并比较与实验值5 066.3 kPa的相对误差。

答：$p=5187.7$ kPa；

相对误差2.4%

1.13 今有0℃，40 530 kPa的 N_2 气体，分别用理想气体状态方程及范德华方程计算其摩尔体积。实验值为 $70.3cm\cdot mol^{-1}$。

答：V_m(理想)$=56.0cm^3\cdot mol^{-1}$

V_m(范德华)$=73.1cm^3\cdot mol^{-1}$

***1.14** 函数 $1/(1-x)$ 在 $-1<x<1$ 区间内可用下述幂级数表示：

$$1/(1-x)=1+x+x^2+x^3+\cdots$$

先将范德华方程整理成

$$p=\frac{RT}{V_m}\left(\frac{1}{1-b/V_m}\right)-\frac{a}{V_m^2}$$

再用上述幂级数展开式来求证范德华气体的第二、第三维里系数分别为

$$B(T)=b-a/(RT) \qquad C(T)=b^2$$

*1.15 试由波义尔温度 T_B 的定义式，证明范德华气体的 T_B 可表示为

$$T_B=a/(bR)$$

式中 a，b 为范德华常数。

1.16 25℃时饱和了水蒸气的湿乙炔气体（即该混合气体中水蒸气分压力为同温度下水的饱和蒸气压）总压力为 138.7 kPa，于恒定总压下冷却到 10℃，使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25℃及 10℃时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。

答：0.014 42 mol

1.17 一密闭刚性容器中充满了空气，并有少量的水。当容器于 300 K 条件下达平衡时，容器内压力为 101.325 kPa。若把该容器移至 373.15 K 的沸水中，试求容器中到达新的平衡时应有的压力。设容器中始终有水存在，且可忽略水的任何体积变化。300 K 时水的饱和蒸气压为 3.567 kPa。

答：222.859 kPa

1.18 把25℃的氧气充入 40dm^3 的氧气钢瓶中，压力达 202.7×10^2kPa。试用普遍化压缩因子图求钢瓶中氧气的质量。

答：11kg

***1.19** 300 K 时 40 dm^3 钢瓶中贮存乙烯的压力为 146.9×10^2kPa。欲从中提用 300 K，101.325 kPa 的乙烯气体 12 m^3，试用压缩因子图求钢瓶中剩余乙烯气体的压力。

答：1986 kPa

第二章　热力学第一定律

热力学是物理化学的重要内容之一，其主要基础是热力学第一定律和热力学第二定律[①]。这些定律均是人类长期实践的总结，虽然不能用数学证明，但其可靠性是毋庸置疑的。

本章介绍热力学第一定律及其在化学、化工领域中的一些应用。第一定律的本质是能量守恒，因而是定量研究各种形式能量转化的基础。如研究伴随着系统变化过程而与环境交换的热、功(体积功和非体积功)等等。

由于在恒容无非体积功和恒压无非体积功的条件下，系统变化过程的热量分别等于热力学能变和焓变，因此，除了热力学能外，还引入焓这一重要的状态函数。而上述两种特定过程热的计算也就归结为热力学能变和焓变的计算。

一过程的热力学能变、焓变，以及下一章将要介绍的其它热力学函数变如熵变等计算的理论依据是状态函数法，即状态函数只取决于过程的始、末态而与中间所经历的途径无关。此外，还需要物质的热力学数据，如熔点、饱和蒸气压、摩尔定压热容、摩尔熔化焓、摩尔蒸发焓、摩尔生成焓、标准摩尔熵等，这些数据需由实验测定获得。因此，选用准确的热力学数据是获得准确计算结果的前提[②]。

本章要求理解热力学基本概念、热力学第一定律的表达式及热力学能、焓的定义，掌握运用热力学数据计算系统中的物质在单纯 pVT 变化，相变化和化学变化这三类不同过程中，系统的热力学能变、焓变、以及过程的热和体积功的计算。这是本章的重点。

§2.1　热力学基本概念

热力学概念很多，本节集中介绍一些最基本的重要概念：系统、环境、状态、

---

① 此外，还有热力学第零定律和热力学第三定律。热力学第零定律表述为：当两个物体分别与第三个物体处于热平衡时，此两物体也处于热平衡。此定律又称为热平衡定律，是用温度计测量物体温度的依据。因为是在热力学第一定律、第二定律之后才认识此定律的重要性，故将其称为热力学第零定律

热力学第二定律和热力学第三定律将在第三章中介绍。

② 本书列出少量热力学数据以满足教学的需要。若要应用其它数据，可查阅化学化工手册或有关文献，而对于没有实验数据的某些物理量，还可采用估算的方法，本书不作介绍。

状态函数、过程、途径等，其余概念将在以后有关章节中陆续引入。

1. 系统和环境

热力学把相互联系的物质区分为系统与其环境两部分。

系统是所研究的那部分物质，即研究的对象。例如研究反应器内发生的化学变化时，反应器内的全部物质（从反应物到产物）就是系统，如图 2.1.1；又如研究热机气缸内气体在两个热源间吸热作功的热机效率时，该气体就是系统，如图 2.1.2；再如研究一高压气体钢瓶喷射至某一时刻钢瓶中剩余气体的性质，则只有钢瓶中剩余的那一部分气体是系统，如图 2.1.3 所示。

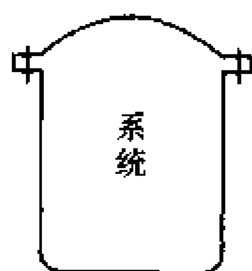


图 2.1.1　反应器中的系统

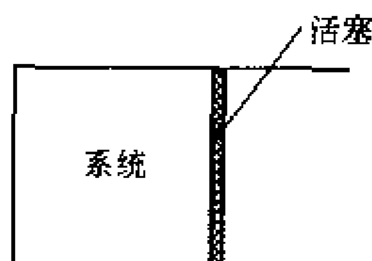


图 2.1.2　气缸中的系统

环境即系统的环境，是系统以外与之相联系的那部分物质。环境又称为外界。需要指出的是：隔开系统与环境间的界面可以是实际存在的，也可以是假想的，实际上并不存在的。前者如图 2.1.1中的反应器壁、图 2.1.2 中的气缸壁及活塞；后者如图 2.1.3(a)，(b)中的虚线，此虚线是喷射气体钢瓶中剩余的气体（系统）与排出的气体（环境的一部分）之间的假想界面。



(a) 喷射开始前　(b) 喷射过程中　(c) 喷射结束后

图 2.1.3　喷射气体钢瓶中的系统

虚线表示系统与环境间的假想界面

系统与环境之间的联系包括两者之间的物质交换和能量交换（热和功）。根据两者之间联系情况的不同，可把系统分成以下三种。

(1) 封闭系统　与环境间无物质交换，而可以有能量交换的系统称为**封闭系统**。上面讲到的三个系统因物质均封闭于实有的容器壁内或假想的界面以内，与环境无物质的交换，器壁非绝热可以有热交换，热机气缸的活塞和喷射气体钢瓶内假想的界面均可移动而与环境有体积功的交换，故均是封闭系统。

封闭系统是我们最常遇到的系统，因而是研究的重点。今后除非特别说明，所讨论的系统即为封闭系统。

(2) 隔离系统　与环境既无物质交换，又无能量交换的系统称为**隔离系统**。环境对隔离系统中发生的一切变化不会有任何影响。既绝热、又恒容，且无非体积功的封闭系统即为隔离系统。图2.1.1密闭恒容反应器壁若是绝热的，即为隔离系统。如果密闭恒容反应器壁虽不绝热，但容器内化学反应快到瞬间完成，在这么短的时间内，热量来不及传递，研究此瞬间反应前后系统的变化，可以近似按绝热对待，因而这时系统也可按隔离系统考虑。此外，在第三章用熵判据讨论过程的方向性时，要把系统及其环境作为一个整体来研究，这个整体也就成为了隔离系统。隔离系统也称为孤立系统。

(3) 敞开系统　与环境间既有能量交换又有物质交换的系统称为**敞开系统**。敞开系统又称为开放系统。除后面将要提到的稳流系统外，本书基本上不讨论这样的系统。

2. 状态和状态函数

状态函数是热力学中非常重要的概念。热力学计算中主要就是状态函数和状态函数变化值的计算。

(1) 状态和状态函数　这里所说的状态指的是静止的系统内部的状态，即其**热力学状态**。

首先研究纯物质单相系统的状态和状态函数。纯物质单相系统有各种宏观性质，如温度 T，压力 p，体积 V，密度 ρ，定压热容 C_p，粘度 η，热力学能 U 等。热力学用系统的所有性质来描述它所处的状态。也就是说，系统的状态是它所有性质的总体表现。状态确定后，系统的所有性质均有各自的确定值。换言之，系统的各种性质均随状态的确定而确定，与达到此状态的经历无关。因此，各种性质均为状态的函数，称为**状态函数**。

因各种性质间存在着一定的联系，故而为确定系统的状态并不需要指定所有的性质，在除压力外没有其它广义力的条件下，对于由一定量的纯物质构成的单相系统，经验表明，只需指定任意两个能独立改变的性质，即可确定系统的状态。

如果选系统的性质 x 和 y 作为两个独立变量，则系统的其它任一性质 X 就是这两个变量的函数，即

$$X = f(x, y)$$

一般来说，两个变量选为温度 T 和压力 p。例如，物质的量为 n 的某种物质，其状态即可由 T，p 来确定。状态确定后，其它性质如体积 V 即有确定的值，$V =$

$f(T,p)$，若该物质为理想气体，则

$$V = nRT/p$$

状态函数有如下两个重要的特征。

① 状态函数 X 值取决于状态，状态改变，状态函数值也要发生改变。若系统始态时状态函数值为 X_1，变化到末态时该状态函数值变为 X_2，则由始态到末态该状态函数的变化值 ΔX 为 $X_2 - X_1$，ΔX 只取决于始、末状态，而与变化的经历无关[①]。

② 状态函数的微变 $\mathrm{d}X$ 为全微分。全微分的积分与积分途径无关，即

$$\Delta X = \int_{X_1}^{X_2} \mathrm{d}X = X_2 - X_1$$

全微分为偏微分之和：

$$\mathrm{d}X = (\partial X/\partial x)_y \mathrm{d}x + (\partial X/\partial y)_x \mathrm{d}y$$

例如 $V = f(T,p)$，则

$$\mathrm{d}V = (\partial V/\partial T)_p \mathrm{d}T + (\partial V/\partial p)_T \mathrm{d}p$$

利用这两个特征，可判断某函数是否为状态函数。

热力学解决各种实际问题，正是以状态函数的上述特征为基础的。

若单相系统为一定数量的混合物，则确定其状态的变量除了两个性质外，还有该相的组成。因为在一定的温度、压力下，混合物的性质，还与混合物的组成有关[②]。组成一定的混合物，其性质只由两个变量如 T，p 决定。

系统内若有 n 个不同的相，只有当每一个相的状态均确定之后，整个系统的状态才完全确定。

(2) 广度量和强度量　物质性质分为宏观性质和微观性质。前面提到的 T,p,V,ρ,C_p,η,U 等均为宏观性质。微观性质则是指原子、分子等粒子的结构、运动状况、它们之间的相互作用等等。宏观性质与微观性质有关，是微观粒子的综合体现。热力学中讨论的是系统的宏观性质，通常简称为性质。

按性质的数值是否与物质的数量有关，将其分为广度量（或广度性质）和强度量（或强度性质）。凡性质与物质的数量成正比的称为**广度量**，如 V、C_p、U 等；凡性质与物质的数量无关的称为**强度量**，如 T,p,ρ,η 等。广度量具有加和

---

① 在热力学中经常计算某一状态函数 X 从始态到末态的变化值 ΔX，称为该函数变。X 函数变等于该函数的末态值减去该函数的始态值。

② 由 B，C 形成的二元均匀混合物，组成由摩尔分数 x_C 即可确定；而由 B，C，D 形成的三元均匀混合物，组成则要用 x_C，x_D 两个组成变量来描述，余类推。

性，强度量不具有加和性。

例如，将一质量为 m，物质的量为 $n=m/M$ 的某物质任意分割成 a，b 两部分，两部分的质量及物质的量分别为 m_a, n_a 和 m_b, n_b，$m=m_a+m_b$，$n=n_a+n_b$。对广度量，有 $V=V_a+V_b$，$C_p=C_{p,a}+C_{p,b}$，$U=U_a+U_b$；而对强度量 $T_a=T_b=T$，$p_a=p_b=p$，$\rho_a=\rho_b=\rho$，$\eta_a=\eta_b=\eta$。

广度量与广度量之比即得强度量。n，m 均为广度量，如 $V/n=V_m$，$V_a/n_a=V_{m,a}$，$V_b/n_b=V_{m,b}$，则有 $V_{m,a}=V_{m,b}=V_m$；又如质量定压热容（比定压热容）$c_p=C_p/m$，$c_{p,a}=C_{p,a}/m_a$，$c_{p,b}=C_{p,b}/m_b$，则有 $c_{p,a}=c_{p,b}=c_p$。当然，广度量与强度量的乘积为广度量。

（3）平衡态　上面所讨论的状态，指的是平衡状态，简称平衡态。所谓**平衡态**是指在一定条件下，系统中各个相的宏观性质不随时间变化，且将系统与环境隔离，系统的性质仍不改变的状态。仅当系统处于平衡态时，每个相的各种性质才有确定不变的值。

系统若处在平衡态，一般应满足如下的条件：

① 系统内部处于热平衡，即系统有单一的温度；

② 系统内部处于力平衡，即系统有单一的压力；

③ 系统内部处于相平衡，即系统内宏观上没有任何一种物质从一个相转移到另一个相；

④ 系统内部处于化学平衡，即宏观上系统内的化学反应已经停止。

总之，当系统的温度、压力及各个相中各个组分的物质的量均不随时间变化时的状态，即为平衡态。

下面对平衡态做几点说明。

在系统内若有绝热壁将其隔开成两部分时，则绝热壁两侧温度的不同不再是确定系统是否处于热平衡的条件。同样，系统内若有固定耐压的刚性壁隔开时，刚性壁两侧压力的不同也不再是确定系统是否处于力平衡的条件。也就是说，若系统内有绝热壁或刚性壁隔开时，只要壁的两侧各自处在热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡时，壁的两侧各自处在平衡态，则系统也处在平衡态。

平衡态一般应是热力学上稳定的状态。也就是说，如果系统内部热力学上有可能发生相变化和化学变化，平衡态应是达到相平衡和化学平衡时的状态。但是，如果变化速率慢到等于零，从而相变化和化学变化实际上并未发生，则应按无相变化和无化学变化处理。如在常温常压下碳的同素异形体中石墨是热力学上稳定的状态，金刚石则有可能自发地转变为石墨，然而这种变化实际上并不发生，故可不予考虑。又如常温常压下，氮、氢混合气体热力学上有可能自发地反应，部分生成氨气，然而实际上也并不发生，故也不考虑这一化学变化。这种条件下的金刚石、氮氢混合气体虽然不是热力学上的平衡态，但在讨论其性质时均可按平衡态对待。

还有一些状态,即一定条件下的过饱和蒸气、过饱和溶液及低于凝固点的过冷液体和高于沸点的过热液体(如在 101.325 kPa 下低于 0 ℃ 的过冷水和高于 100 ℃ 的过热水),热力学上均是相对不稳定的状态。在该条件下,均极易发生相变化。过饱和蒸气要部分凝结出液态水,过饱和溶液中的溶质要部分结晶而析出,过冷液体要凝固,过热液体要蒸发,而达到各自的热力学稳定状态。不过这四种相对不稳定状态还是能够存在一定长的时间,在这段时间内其性质不随时间改变而有确定的数值,因而也可按平衡态对待,称为**亚稳态**。

此外,有时还会遇到一些实际上并不存在的假想的状态,这将在以后有关部分介绍。

3. 过程和途径

系统从某一状态变化到另一状态的经历,称为**过程**。过程前的状态称为始态,过程后的状态称为末态。而将实现这一过程的具体步骤称为**途径**。实现同一始末态的过程可以有不同的途径,并且一个途径可由一个或几个**步骤**所组成。若一途径由几个步骤组成时,还要经过某些实际的或假想的中间态。

如图 2.1.4,一定量某理想气体从 300 K,100 kPa 的始态 A,发生单纯 pVT 变化,达到 450 K,150 kPa 的末态 Z,可经历如下几条不同的途径。

途径 a:从始态 A 恒容加热到末态 Z;

途径 b:先从始态 A 在 100 kPa 下恒压加热到 450 K 的中间态 B(步骤 b_1),再恒温 450 K 下沿恒温线逐渐加压到 150 kPa 的末态 Z(步骤 b_2);

途径 c:先从始态 A 在恒温 300 K 下沿恒温线逐渐加压到 150 kPa 的中间态 C(步骤 c_1),再在 150 kPa 下恒压加热到 450 K 的末态 Z(步骤 c_2)。

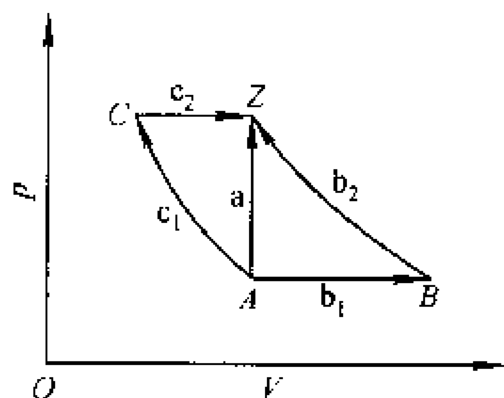


图 2.1.4 气体单纯 pVT 变化过程的不同途径

又如,由 80 ℃,饱和蒸气压为 47.360 kPa 下一定量的液态水(始态)变成 100 ℃,饱和蒸气压为 101.325 kPa 下的水蒸气(末态)的升温蒸发过程,可以有如下的不同途径,每条途径各有三个步骤,见图 2.1.5。

途径 a:先将始态的液态水恒温加压至末态压力 101.325 kPa,然后在 101.325 kPa 下将水从 80 ℃ 加热到 100 ℃,再在末态温度压力下将水蒸发成水蒸气。

途径 b:先在始态温度压力下将水蒸发成水蒸气,然后在恒压 47.360 kPa 下将水蒸气加热到 100 ℃,再在末态温度下逐渐加压将水蒸气压缩至 101.325 kPa。

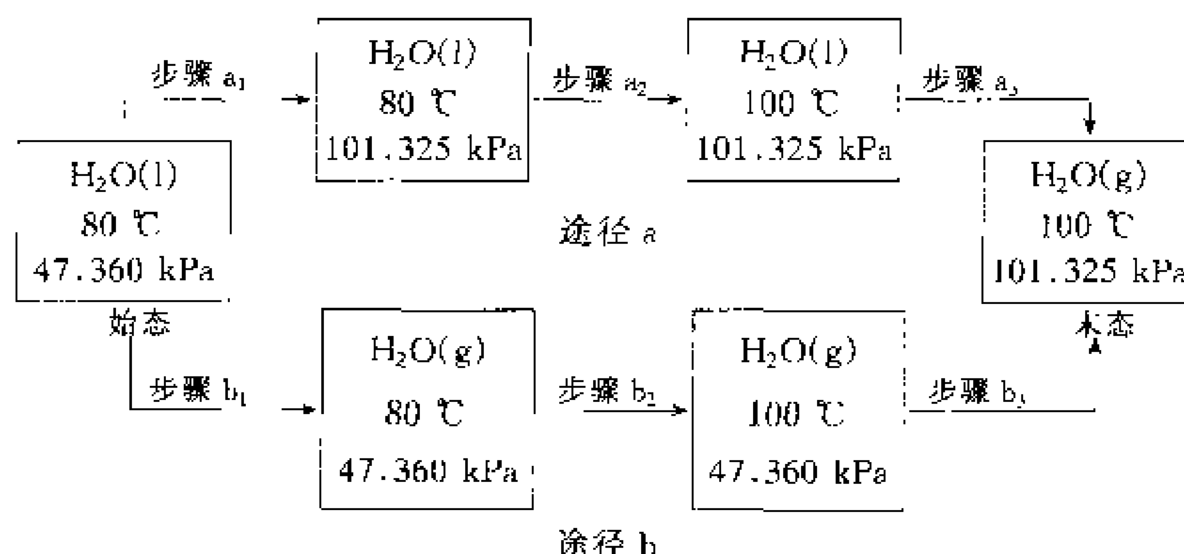
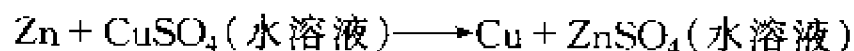


图 2.1.5 水升温蒸发过程的不同途径

再如纯锌与一定组成的硫酸铜水溶液在恒定温度下反应生成纯铜和一定组成的硫酸锌水溶液：



$$Zn + CuSO_4(\text{水溶液}) \longrightarrow Cu + ZnSO_4(\text{水溶液})$$

这一化学变化过程，可以在烧杯中进行，也可以在原电池中进行，如图 2.1.6，这也是同一始末态的两种不同途径。

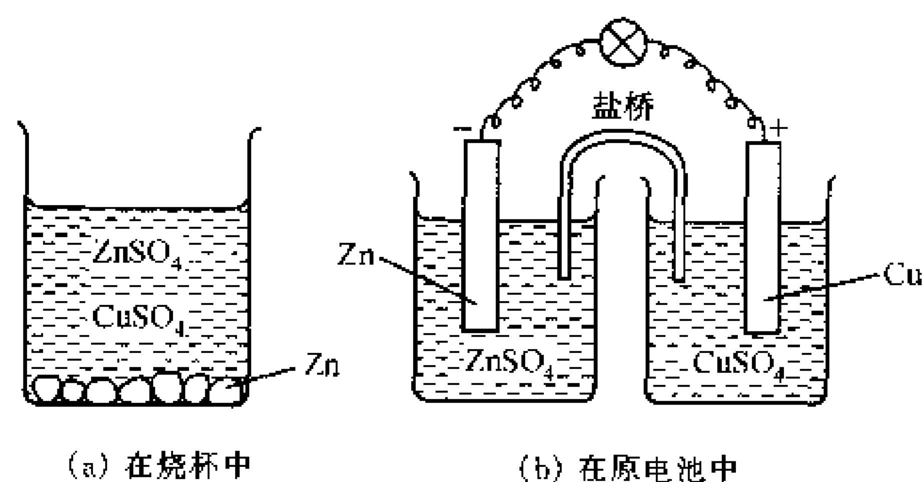


图 2.1.6 Zn 与 $CuSO_4$ 水溶液反应的不同途径

有时途径与过程并不严格区分，不仅常将途径称为过程，甚至将步骤亦称为过程。

按照系统内部物质变化的类型，将过程分为单纯 pVT 变化，相变化和化学变化三类。

根据过程进行的特定条件，将其分为恒温过程（$T = T_{环境} =$ 定值）、恒压过程（$p = p_{环境} =$ 定值）、恒容过程（$V =$ 定值）、绝热过程（系统与环境间无热交换的过程）、循环过程（系统从始态出发经一系列步骤又回到始态的过程）等等。

有时并不一定给出过程进行的条件，要计算这样过程中某些状态函数的变

化时，常需要假设途径。求出假设途径中状态函数的变化，也就是求出该过程状态函数的变化。这种利用“状态函数变化只取决于始末态而与途径无关”的方法称为**状态函数法**。

§2.2　热力学第一定律

热力学第一定律的本质是能量守恒定律。它表示系统的热力学状态发生变化时系统的热力学能与过程的热和功的关系。

1．功

系统与环境之间交换的能量有两种形式，即功和热。

当系统在广义力的作用下，产生了广义的位移时，就作了广义**功**。一般说来，作功的结果是系统的状态发生了改变。

功的符号为 W，单位为 J。规定 $W>0$ 时，系统得到环境所作的功；$W<0$ 时，环境得到系统所作的功，即系统对环境作功。

在物理化学中，功分为体积功和非体积功。**体积功**（又称为膨胀功）是在一定的环境压力下，系统的体积发生变化而与环境交换的能量。除了体积功以外的一切其它形式的功，如电功、表面功等统称为**非体积功**（又称非膨胀功、其它功）。非体积功以符号 W' 表示。电功、表面功这两种非体积功，将在以后有关章节中介绍。

体积功示意如图 2.2.1。在带活塞的气缸中的气体为系统。活塞的面积，即气缸的内截面积为 A_s，活塞至气缸底部的长度为 l，即气体的体积为 $V=A_s l$。

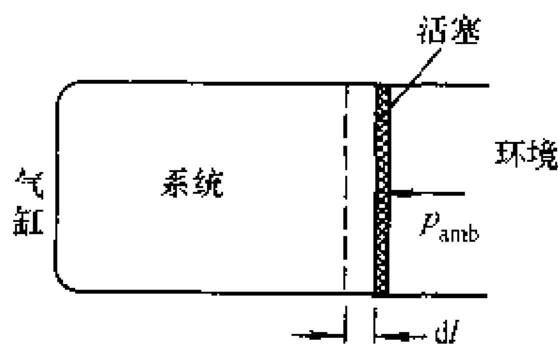


图 2.2.1　体积功示意图

假设活塞无质量、与气缸壁无摩擦[①]，今在环境压力为 p_{amb} 下移动了 dl 的距离，根据功的定义

$$\delta W = -F\mathrm{d}l \tag{2.2.1}$$

式中 F 为外力。将 $F=p_{amb}A_s$ 代入上式，得

$$\delta W = -p_{amb}A_s\mathrm{d}l = -p_{amb}\mathrm{d}(A_s l)$$

① 本书中以后遇到的活塞均符合这一假设。

因为 $d(A_s l)=dV$，为系统体积的变化量，故得

$$\delta W = -p_{amb}dV \qquad (2.2.2a)$$

这就是体积功的定义式[①]。

可见，当 $p<p_{amb}$，系统体积缩小时，$dV<0$，$\delta W>0$，系统得到功，当 $p>p_{amb}$，系统体积增大时，$dV>0$，$\delta W<0$，系统对环境作功。

当 $p_{amb}=0$ 时，$\delta W=0$，即如气体向真空中自由膨胀而体积增大时，系统与环境没有体积功的交换。

对于宏观过程，体积功的计算式为

$$W = -\sum p_{amb}dV \qquad (2.2.2b)$$

对于恒外压过程（环境压力恒定的过程），则为

$$W = -p_{amb}\Delta V \quad (p_{amb}\ 定值) \qquad (2.2.3)$$

一般来说，无论是单纯 pVT 变化、相变化还是化学变化，只要系统中有气相存在，系统的体积发生明显的变化时才计算体积功。而对于凝聚系统（无气相存在的系统）中发生的各种变化，除非特别要求，因体积改变很小，体积功很小，通常不予考虑。

因为功不是状态函数，所以不能说系统的某一状态有多少功；只有当系统进行一过程时才能说过程的功等于多少。对于状态函数，如热力学能 U，从始态到末态，其差值为状态函数的变化值，即热力学能变记作 ΔU。而过程的功既然不是状态函数的差值，故不能写作 ΔW，而只能写作 W。

功不是状态函数的这一性质表现在同一始末态，若途径不同时，功的值也不同。因此若只知始末态，而未给出过程的具体途径是无法求功的，并且也不能任意假设途径求实际过程的功，这点初学者应当注意。

下面通过实例说明功与途径有关。

例 2.2.1 始态 $T=300$ K，$p_1=150$ kPa 的某理想气体，$n=2$ mol，经过下述两不同途径等温膨胀到同样的末态，其 $p_2=50$ kPa。求两途径的体积功：

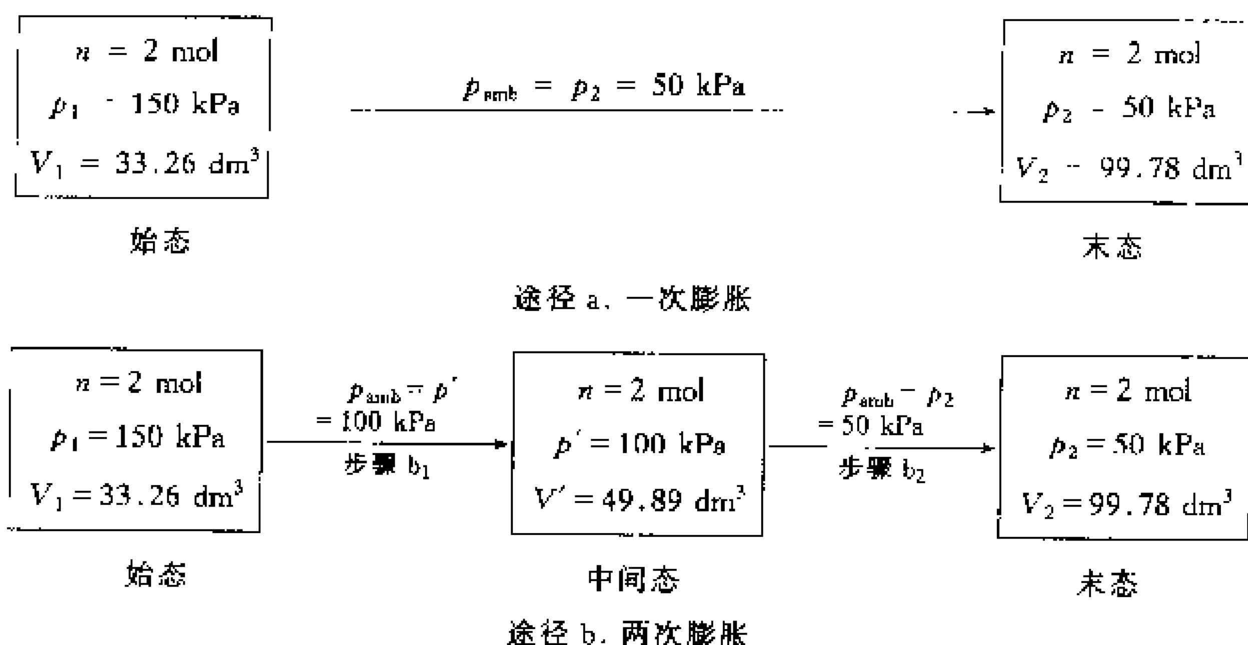
a. 反抗 50 kPa 的恒外压一次膨胀到末态；

b. 先反抗 100 kPa 的恒外压膨胀到中间平衡态，再反抗 50 kPa 恒外压膨胀到末态。

解：为了清楚起见，先应用理想气体状态方程求出始末态的体积：$V_1=33.26$ dm^3，$V_2=99.78$ dm^3 及中间态 $p'=100$ kPa 下的体积 $V'=49.89$ dm^3。再将两途径表示如下

---

① 微量功的符号记作 δW，而不记作 dW，因为功不是状态函数，不具有全微分性质。



途径 a. 一次膨胀

途径 b. 两次膨胀

因途径 a 和途径 b 的两个步骤均为反抗恒外压膨胀，故应使用式(2.2.3)。

途径 a:

$$\begin{aligned}W_a &= -p_{amb}\Delta V = -p_2(V_2 - V_1) = -p_2(nRT/p_2 - nRT/p_1)\\ &= -nRT[1-(p_2/p_1)]\\ &= -2\ \text{mol}\times 8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}\times[1-(50/150)]\\ &= -3.326\ \text{kJ}\end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}W_a &= -p_{amb}\Delta V = -p_2(V_2 - V_1)\\ &= -50\ \text{kPa}\times(99.78\ \text{dm} - 33.26\ \text{dm})\\ &= -3.326\ \text{kJ}\end{aligned}$$

途径 b:按同上方法可求得

$$\begin{aligned}W_b &= W_{b1} + W_{b2} = -nRT[1-(p'/p_1)] - nRT[1-(p_2/p')]\\ &= -nRT[1-(p'/p_1) + 1-(p_2/p')]\\ &= -2\ \text{mol}\times 8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}\times[1-(100/150)+1-(50/100)]\\ &= -4.158\ \text{kJ}\end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}W_b &= W_{b1} + W_{b2} = -p'(V' - V_1) - p_2(V_2 - V')\\ &= -100\ \text{kPa}\times(49.89\ \text{dm}^3 - 33.26\ \text{dm}^3) + 50\ \text{kPa}\times(99.78\ \text{dm}^3 - 49.89\ \text{dm}^3)\\ &= -4.158\ \text{kJ}\end{aligned}$$

$W_a \neq W_b$，可见同一过程经不同途径的功并不相同。

2. 热

由于系统与环境之间温度的不同，导致两者之间交换的能量称为热，热的符号为 Q，单位为 J[①]。

① 过去文献、手册中热数据的单位长期使用 cal（卡），将 cal 换算成国际单位制的热量单位 J 时，应当注意，在热化学和化学热力学中使用的是热化学卡 cal_{th}，1 cal_{th} = 4.184 J(准确值)；在水蒸气表中使用的是国际蒸气表卡 cal_{IT}，1 cal_{IT} = 4.1868 J(准确值)。

当系统温度低于环境温度时，系统吸热，$Q>0$；当系统温度高于环境温度时，系统放热，$Q<0$。

和功一样，热也不是状态函数，不具有全微分性质。只有系统进行一过程时，才与环境有热交换。微量热记作 δQ，一定量的热记作 Q，而不能记作 ΔQ。只知始末态，而不知过程的具体途径，无法计算过程的热，也不能任意假设途径求算过程的实际热。

按照系统内变化的类型，对过程热给予不同的特定名称，如混合热、溶解热、熔化热、蒸发热、反应热等等。

热是过程中系统与环境交换的能量。系统内不同部分之间交换的能量就不应再称为热。如高温气体 A 和低温气体 B 在绝热下混合，现在气体 A 和气体 B 加在一起是系统，就不应说气体 A 放出的热等于气体 B 吸收的热，因为过程绝热，$Q=0$。

3. 热力学能

功和热是能量传递的两种不同的形式。

焦耳(Joule J P)从 1840 年起做了各种实验，证明了使一定量的物质(即系统)从同样始态升高同样的温度达到同样的末态，在绝热情况下所需要的各种形式的功(如机械功、电功等)，在数量上是完全相同的。这些实验表明，系统具有一个反映其内部能量的函数，这一函数值只取决于始末状态，故是一个状态函数。这个函数就是**热力学能**。

热力学能，也称为内能，符号为 U，单位为 J。

若始态时系统的热力学能值为 U_1，末态时热力学能值为 U_2，则在绝热情况下

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{(Q=0)} \tag{2.2.4}$$

式中 $W_{(Q=0)}$ 代表绝热过程中的功。式(2.2.4)为热力学能的定义式。

热力学研究宏观静止的系统，不涉及系统整体的势能和整体的动能。故热力学能，即系统内部的一切能量，包括系统内分子的平动能、转动能、振动能、电子结合能、原子核能，以及分子之间相互作用的势能等。

一定量的物质在确定的状态时，有着确定的热力学能值。虽然热力能的数值还是不知道的，但是热力学能是状态函数，故当系统从始态(其热力学能为 U_1)经一过程变化到末态(其热力学能为 U_2)，则无论经历什么途径，过程的热力学能变 $\Delta U = U_2 - U_1$ 即已确定。并可根据具体过程中系统与环境交换的实际热和功由热力学第一定律求得，或由其它有关公式计算。

热力学能是广度量。但摩尔热力学能 $U_m = U/n$ 和质量热力学能(比热力

学能）$u=U/m$ 均为强度量，两者的单位分别为 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$ 和 $\mathrm{J\cdot kg^{-1}}$。

4. 热力学第一定律

热力学第一定律的本质是能量守恒定律。它是在人类长期生产经验和科学实验的基础上于19世纪中叶确立的。迈尔（Mayer J R）和焦耳作了重要贡献，他们独立的研究得出了相同的结论。

实验表明，系统从同样始态达到同样的末态，既可通过绝热过程与环境交换功，又可通过无功过程与环境交换热来实现，而且两者在数值上相等，即有

$$\Delta U=U_2-U_1=W_{(Q=0)}$$

及

$$\Delta U=U_2-U_1=Q_{(W=0)} \tag{2.2.5}$$

式中 $Q_{(W=0)}$ 代表无功过程的热。

系统的状态一定，其热力学能一定。当系统发生了一过程，既从环境吸收了热、又得到了功，系统的热力学能即增加了相应的值。故热力学第一定律的数学表达式的微分式为

$$\mathrm{d}U=\delta Q+\delta W \tag{2.2.6a}$$

或

$$\mathrm{d}U=\delta Q-p_{\mathrm{amb}}\mathrm{d}V+\delta W' \tag{2.2.6b}$$

积分式为

$$\Delta U=Q+W \tag{2.2.6c}$$

或

$$\Delta U=Q-\Sigma p_{\mathrm{amb}}\mathrm{d}V+W' \tag{2.2.6d}$$

式(2.2.6c)为热的定义式。

在第一定律确定之前，有人幻想制造一种不消耗能量而能不断作功的机器，这就是**第一类永动机**。要使机器能连续工作，就要求系统不断循环。根据热力学第一定律，循环过程因系统回到始态。$\Delta U=0$，故有 $-W=Q$。可见，若要系统对外界作功 $-W>0$，故必然系统要从环境吸收相等数量的热。由此看来，不消耗能量而不断作功的机器是不可能制造出来的。因此，热力学第一定律还可表述为：第一类永动机是不可能造成的。

前面通过计算已得出结论，过程的功与途径有关。由热力学第一定律可知，必然过程的热也与途径有关。

设从同样的始态到同样的末态，途径 a 的功为 W_a，热为 Q_a，途径 b 的功为 W_b，热为 Q_b，由式(2.2.6c)有

$$Q_a+W_a=Q_b+W_b$$

既然 $W_a\neq W_b$，必然有 $Q_a\neq Q_b$。

§2.3 恒容热、恒压热，焓

在化学化工中经常遇到两种特定条件下的过程热，它们是恒容热和恒压热。

1. 恒容热

恒容热是系统在恒容且非体积功为零的过程中与环境交换的热，其符号为 Q_V。

恒容是指在整个过程中系统的体积永远维持不变。

将式(2.2.6b)写成如下形式

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p_{\mathrm{amb}}\mathrm{d}V - \delta W'$$

结合过程中恒容 $\mathrm{d}V=0$，非体积功为零 $\delta W'=0$，得恒容热为

$$\delta Q_V = \mathrm{d}U \qquad (\mathrm{d}V=0, \delta W'=0) \tag{2.3.1a}$$

积分式

$$Q_V = \Delta U \qquad (\mathrm{d}V=0, W'=0) \tag{2.3.1b}$$

此式表明过程的恒容热在量值上等于过程的热力学能变。

2. 恒压热

恒压热是系统在恒压且非体积功为零的过程中与环境交换的热，其符号为 Q_p。

恒压是指系统压力等于环境压力且维持恒定不变，即 $p = p_{\mathrm{amb}} =$ 定值。

将式(2.2.6b)的如下形式 $\delta Q = \mathrm{d}U + p_{\mathrm{amb}}\mathrm{d}V - \delta W'$ 结合过程中恒压 $p_{\mathrm{amb}} = p =$ 定值、非体积功为零 $\delta W'=0$，得恒压热为

$$\delta Q_p = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}(U + pV)$$

令

$$H \stackrel{\mathrm{def}}{=\!=} U + pV \tag{2.3.2}$$

并将 H 称之为**焓**。于是有

$$\delta Q_p = \mathrm{d}H \qquad (\mathrm{d}p=0, \delta W'=0) \tag{2.3.3a}$$

积分式为

$$Q_p = \Delta H \qquad (\mathrm{d}p=0, W'=0) \tag{2.3.3b}$$

此式表明过程的恒压热在量值上等于过程的焓变。

虽然在上面推导时应用了 $p = p_{amb}$ = 定值这一恒压条件，但在确定的始末态间，当非体积功为零、环境的压力恒定，即使过程中间系统的压力与环境的压力有所差别，只要系统的始末态压力均等于环境压力，则过程的体积功与恒压过程的体积功相等，因而两过程的热也相等。我们将 $p_1 = p_2 = p_{amb}$ = 定值的过程称为等压过程，可见式(2.3.3)也适用于等压且非体积功为零的过程。

3. 焓

焓的定义式为

$$H \xlongequal{\text{def}} U + pV$$

即系统的焓等于系统的热力学能与系统的压力体积乘积之和。但要注意这里压力与体积的乘积 pV 不是体积功。

系统的状态一定，则系统的 U, p, V 均确定，系统的 H 也就确定，故焓 H 是状态函数，其单位为 J。因为一定状态下系统的热力学能不知道，所以该状态下的焓值也不知道。U 是广度量，pV 是广度量，由式(2.3.2)可知焓是广度量。但摩尔焓 $H_m = H/n$ 和质量焓(比焓)$h = H/m$ 均是强度量，两者的单位分别为 $J \cdot mol^{-1}$ 和 $J \cdot kg^{-1}$。

系统的状态发生微变时，其焓的微变为

$$dH = dU + pdV + Vdp \tag{2.3.4a}$$

系统从始态(p_1, V_1, U_1, H_1)变化到末态(p_2, V_2, U_2, H_2)时，过程中系统的焓变 $\Delta H = H_2 - H_1$，根据焓的定义式(2.3.2)有

$$H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

即

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \tag{2.3.4b}$$

此式表明过程的焓变与过程的热力学能变 $\Delta U = U_2 - U_1$ 之间的关系，式中 $\Delta(pV) = p_2 V_2 - p_1 V_1$。$p_1 V_1$ 和 $p_2 V_2$ 分别为始态和末态时系统的 pV 乘积，故 $\Delta(pV)$ 为过程前后系统的 pV 乘积的变化值。在 $p_2 = p_1$ 且 V 发生变化时，$\Delta(pV) = p\Delta V$①；在 $V_2 = V_1$ 且 p 发生变化时，$\Delta(pV) = V\Delta p$。

对于系统内只有凝聚态物质发生的 pVT 变化，相变化和化学变化，通常在变化前后体积和压力改变不大，除非特别要求，一般可以认为 $\Delta(pV) \approx 0$。

① 这里 $p\Delta V$ 不一定等于体积功。只有恒压过程或等压过程时 $p\Delta V$ 才等于体积功。

4. $Q_V=\Delta U, Q_p=\Delta H$ 两关系式的意义

热虽然不是状态函数，从确定的始态变化到确定的末态，若途径不同时，热也不同。然而 $Q_V=\Delta U$ 及 $Q_p=\Delta H$ 表明，当不同的途径均满足恒容非体积功为零或恒压非体积功为零的特定条件时，不同途径的热已经分别与过程的热力学能变、焓变相等，故不同途径的恒容热相等，不同途径的恒压热相等，而不再与途径有关。

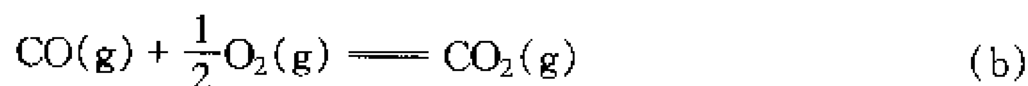
恒容热、恒压热的这种性质为热力学数据的建立、测定及应用，提供了理论上的依据。

例如，需要一定温度下 CO(g)生成反应



$$C(石墨)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad (a)$$

的恒容热 $Q_{V,a}$。但因为 C(石墨)与 $O_2(g)$反应只生成 CO(g)而不产生 $CO_2(g)$是不可能的，故用量热装置直接由实验测定 CO(g)生成反应的恒容热 $Q_{V,a}$难以实现。然而同一温度，如下两燃烧反应



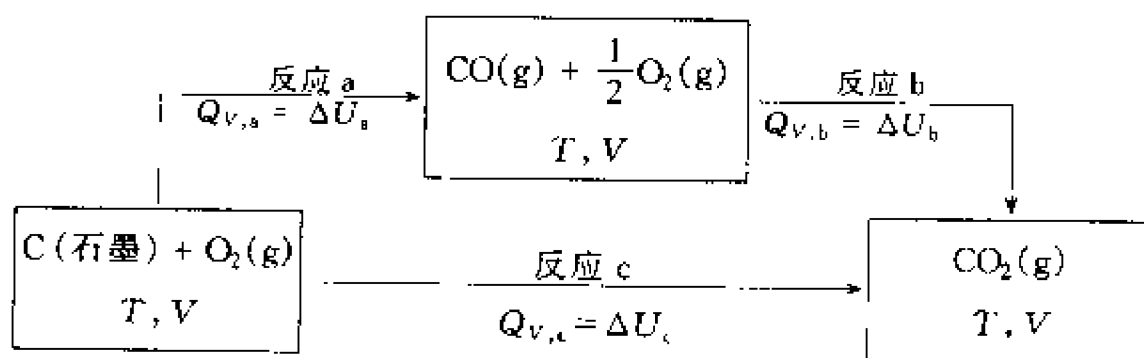
$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad (b)$$



$$C(石墨)+O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad (c)$$

的恒容热 $Q_{V,b}$，$Q_{V,c}$，因反应完全，能够用量热装置实验测定。

从 C(石墨)+$O_2(g)$出发，在同样温度下通过两不同途径达到 $CO_2(g)$：



因为两条途径的每个步骤均为恒容且非体积功为零，$Q_{V,a}=\Delta U_a$，$Q_{V,b}=\Delta U_b$，$Q_{V,c}=\Delta U_c$，因为

$$\Delta U_a+\Delta U_b=\Delta U_c$$

故必然有

$$Q_{V,a}+Q_{V,b}=Q_{V,c}$$

因此,通过实验测定反应(b),反应(c)的恒容热,也就可以求得反应(a)的恒容热。

此外,对于这类热化学反应,可以不必绘出如上途径,而是应用化学反应方程式(a)等于方程式(c)与方程式(b)之差,根据状态函数的性质,自然有 $\Delta U_a=\Delta U_c-\Delta U_b$,因而也可以得出 $Q_{V,a}=Q_{V,c}-Q_{V,b}$。

恒压热的性质与恒容热的性质类似。

在 19 世纪中叶盖斯(Hess G H)[①] 已经从实验中得出结论:一确定的化学反应的恒容热或恒压热只取决于过程的始态与末态,而与中间经过的途径无关。这就是**盖斯定律**。

§2.4 热容,恒容变温过程、恒压变温过程

1. 热容

当一系统由于加给一微小的热量 δQ 而温度升高 $\mathrm{d}T$ 时,$\delta Q/\mathrm{d}T$ 这个量即是**热容**。热容的符号为 C,单位为 $\mathrm{J\cdot K^{-1}}$,用公式表示为

$$C=\delta Q/\mathrm{d}T \tag{2.4.1}$$

如不特别说明,热容是指在不发生相变化,化学变化和非体积功为零时 δQ 与 $\mathrm{d}T$ 之比。一般主要应用纯物质的热容。

按照加热时是恒压还是恒容,将热容区分为**定压热容** C_p 和**定容热容** C_V;

$$C_p=\delta Q_p/\mathrm{d}T=(\partial H/\partial T)_p \tag{2.4.2}$$

$$C_V=\delta Q_V/\mathrm{d}T=(\partial U/\partial T)_V \tag{2.4.3}$$

热容是广度量,与物质的数量有关。因此,我们引入**摩尔定压热容** $C_{p,\mathrm{m}}$及**摩尔定容热容** $C_{V,\mathrm{m}}$

$$C_{p,\mathrm{m}}=C_p/n=(\partial H_\mathrm{m}/\partial T)_p \tag{2.4.4}$$

$$C_{V,\mathrm{m}}=C_V/n=(\partial U_\mathrm{m}/\partial T)_V \tag{2.4.5}$$

两者的单位均为 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。

还需引入**质量定压热容**(比定压热容)c_p 及**质量定容热容**(比定容热容)c_V

$$c_p=C_p/m=(\partial h/\partial T)_p \tag{2.4.6}$$

① 盖斯为俄国化学家,其俄文名为 Г.И.Гесс。通常按俄文音译作盖斯。

$$c_V = C_V/m = (\partial u/\partial T)_V \tag{2.4.7}$$

两者的单位均为 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$。

摩尔热容 $C_m = C/n$ 和**质量热容（比热容）** $c = C/m$ 均是强度量。

摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 与质量定压热容（比定压热容）c_p 之间的关系为

$$C_{p,m} = Mc_p \tag{2.4.8}$$

式中 M 为物质的摩尔质量。

物质的摩尔定压热容是温度和压力的函数。通常将处于标准压力 $p^\ominus = 100$ kPa 下的摩尔定压热容称为**标准摩尔定压热容**，其符号为 $C_{p,m}^\ominus$，上角标"$\ominus$"代表标准态。

在第三章例 3.10.3 将证明，恒温下摩尔定压热容随压力变化的关系为

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p \tag{2.4.9}$$

因为压力的改变对凝聚态物质摩尔定压热容的影响非常小，在压力与标准压力相差不大时完全可以忽略。气体的标准摩尔定压热容是该气体在标准压力下具有理想气体性质时的摩尔定压热容，它也就等于真实气体在零压下的值。理想气体的摩尔定压热容与压力无关，低压下的真实气体可以认为是理想气体。根据以上情况，可以近似认为 $C_{p,m} \approx C_{p,m}^\ominus$。

摩尔定压热容与温度的函数关系，通常可以表示成如下的经验式：

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \tag{2.4.10}$$

$$C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2} \tag{2.4.11}$$

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{2.4.12}$$

式中 a, b, c, c', d 均为系数，具有不同的单位。使用这些公式时要注意所适用的温度范围。

为了计算上的方便，还需引入**平均摩尔定压热容** $\bar{C}_{p,m}$：

$$\bar{C}_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT/(T_2 - T_1) \tag{2.4.13}$$

不同温度范围内，物质的平均摩尔定压热容不同。

在一般计算中若温度变化不大，常将摩尔定压热容视为不变。

同一物质摩尔定压热容与摩尔定容热容不同，第三章例 3.10.4 将证明两者的关系为

$$C_{p,m} - C_{V,m} = TV_m \alpha_V^2 / \kappa_T \tag{2.4.14}$$

式中 α_V 为体膨胀系数，其定义为

$$\alpha_V=(\partial V/\partial T)_p/V \tag{2.4.15}$$

κ_T 为等温压缩率，其定义为

$$\kappa_T=-(\partial V/\partial p)_T/V \tag{2.4.16}$$

理想气体，因为 $\alpha_V=1/T$，$\kappa_T=1/p$，从式(2.4.14)可得

$$C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=R \tag{2.4.17}$$

此式应当熟记。

低压下的真实气体通常可按理想气体对待。

固态、液态等凝聚态物质，一般容易误认为因 α_V 很小，而 $C_{p,\mathrm{m}}$ 与 $C_{V,\mathrm{m}}$ 近似相等。但实际上并非如此。由 25 ℃，100 kPa 下物质的 α_V，κ_T，密度 ρ 及摩尔质量 M 按式(2.4.14)计算出的结果来看，除了个别物质如水 $H_2O(l)$ 以外，固态、液态物质的 $C_{p,\mathrm{m}}$ 与 $C_{V,\mathrm{m}}$ 的差值不容忽略。液态物质如 $CCl_4(l)$，$CS_2(l)$，Hg(l) 的 $(C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}})$ 分别为 5.09 R，3.43 R，0.51 R；固态物质如 Ag(s)，Cu(s)，NaCl(s) 的 $(C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}})/C_{p,\mathrm{m}}$ 分别为 3.9%，2.8%，5.6%。

$C_{p,\mathrm{m}}$ 与 $C_{V,\mathrm{m}}$ 有差别的原因可通过下面的推导来说明。

$$\begin{aligned}C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}&=\left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V=\left\{\frac{\partial(U_\mathrm{m}+pV_\mathrm{m})}{\partial T}\right\}_p-\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V\\&=\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V\end{aligned}$$

因纯物质的摩尔热力学能是 T，V_m 的函数：

$$\mathrm{d}U_\mathrm{m}=\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V_\mathrm{m}$$

有

$$\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p$$

将其代入前式，得

$$C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=\left\{\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T+p\right\}\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p \tag{2.4.18}$$

从此式可以看出 $(C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}})$ 来自两个方面。前一项 $\left(\frac{\partial U_\mathrm{m}}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p$ 相当于单位物质的量的物质恒压升温单位热力学温度时，由于体积膨胀，克服分子间的吸引力，使热力学能增加而从环境吸收的热量；后一项 $p\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p$ 相当于由于体积膨胀对环境作功而从环境吸收的热量。

一般来说,对固体及液体,前一因素为主[①];对于气体,后一因素为主。至于理想气体,因分子之间无相互作用力,前一因素并不存在,只有后一项起作用。

若理想气体没有给出其摩尔热容时,在常温下,对单原子理想气体,$C_{V,m}=\frac{3}{2}R$,$C_{p,m}=\frac{5}{2}R$;对双原子理想气体,$C_{V,m}=\frac{5}{2}R$,$C_{p,m}=\frac{7}{2}R$。理想气体的这一性质将在第九章统计热力学初步中介绍。

对于由 B,C,…形成的理想气体混合物,其摩尔热容可按下式计算

$$C_{p,m(mix)}=\sum_{B}y(B)C_{p,m}(B) \tag{2.4.19}$$

$$C_{V,m(mix)}=\sum_{B}y(B)C_{V,m}(B) \tag{2.4.20}$$

即理想气体混合物的摩尔热容等于各气体摩尔热容与其摩尔分数的乘积之和。

2. 气体恒容变温过程

气体恒容从 T_1 变温到 T_2 的过程,因非体积功等于零,根据式(2.4.3)可得

$$\delta Q_V=\mathrm{d}U=nC_{V,m}\mathrm{d}T \tag{2.4.21a}$$

积分

$$Q_V=\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}nC_{V,m}\mathrm{d}T \tag{2.4.21b}$$

将气体的 $C_{V,m}$ 与温度 T 的关系式代入,积分即可。

恒容过程:$W=0$ $\quad\Delta H=\Delta U+V\Delta p$

对理想气体 $V\Delta p=nR\Delta T$,故

$$\Delta H=\Delta U+nR\Delta T$$ [②]

3. 气体恒压变温过程

气体恒压从 T_1 变温到 T_2 的过程,因非体积功等于零,根据式(2.4.2)可得

$$\delta Q_p=\mathrm{d}H=nC_{p,m}\mathrm{d}T \tag{2.4.22a}$$

$$Q_p=\Delta H=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}\mathrm{d}T \tag{2.4.22b}$$

此过程 $W=-p\Delta V$ $\quad\Delta U=\Delta H-p\Delta V$

---

① 对于固态物质,在 0~15 K 时,$C_{p,m}-C_{V,m}\approx0$,即 $C_{p,m}\approx C_{V,m}$。

② 对理想气体恒容过程亦有 $\Delta H=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,m}\mathrm{d}T$,见 § 2.5。

对理想气体

$$W = -p\Delta V = -nR\Delta T \qquad \Delta U = \Delta H - nR\Delta T$$ [①]

4. 凝聚态物质变温过程

凝聚态物质恒压变温过程热的计算式同气态物质的计算式(2.4.22),即

$$\delta Q_p = \mathrm{d}H = nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2.4.23a}$$

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2.4.23b}$$

此过程　　$W = -p\Delta V \approx 0 \qquad \Delta U \approx Q$

当变温过程凝聚态物质承受的压力有所变化,只要压力变化不大,仍可近似按恒压考虑。或因过程体积改变不大,$W\approx 0$, $Q\approx\Delta U$, $\Delta(pV)\approx 0$,得 $\Delta U\approx\Delta H$,而 $\mathrm{d}H = nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$, $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$。结果也是一样的。

尽管凝聚态物质变温过程体积改变很小,也绝不能认为是恒容过程,更不能按 $Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$ 计算过程热和热力学能变,此式只有在真正恒容时才能使用。

例 2.4.1　容积为 $0.1\ \mathrm{m}^3$ 的恒容容器中有 4 mol Ar(g) 及 2 mol Cu(s)。始态温度为 0 ℃。今将此系统加热至 100 ℃,求过程的 Q, W, ΔU 和 ΔH。

已知 Ar(g) 和 Cu(s) 在 25 ℃ 的摩尔定压热容 $C_{p,\mathrm{m}}$ 分别为 $20.786\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$ 和 $24.435\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。假设其不随温度变化。

解:过程恒容　$W = 0 \quad \Delta U = \Delta U(\mathrm{Ar,g}) + \Delta U(\mathrm{Cu,s})$

因　　$\Delta U(\mathrm{Ar,g}) = n(\mathrm{Ar,g})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar,g})\times\Delta T$

$$\begin{aligned}\Delta U(\mathrm{Cu,s}) &\approx \Delta H(\mathrm{Cu,s})\\ &= n(\mathrm{Cu,s})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu,s})\times\Delta T\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}\Delta U &= \{n(\mathrm{Ar,g})[C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar,g}) - R] + n(\mathrm{Cu,s})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu,s})\}\times(T_2 - T_1)\\ &= [4\ \mathrm{mol}\times(20.786\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} - 8.315\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})\\ &\quad + 2\ \mathrm{mol}\times 24.435\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}]\times(373.15 - 273.15)\mathrm{K}\\ &= 9.875\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

$$Q_V = \Delta U - 9.875\ \mathrm{kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + n(\mathrm{Ar,g})R\Delta T\\ &= 9.875\ \mathrm{kJ} + 4\ \mathrm{mol}\times 8.315\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(373.15 - 273.15)\mathrm{K}\\ &= 13.201\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

---

① 对理想气体恒压过程亦有 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$,见 §2.5。

或 $\Delta H = \{n(\text{Ar,g})C_{p,\text{m}}(\text{Ar,g}) + n(\text{Cu,s})C_{p,\text{m}}(\text{Cu})\} \times \Delta T$

$= (4\ \text{mol} \times 20.786\ \text{J·mol·K}^{-1} + 2\ \text{mol} \times 24.435\ \text{J·mol·K}^{-1}) \times (373.15 - 273.15)\text{K}$

$= 13.201\ \text{kJ}$

§2.5 焦耳实验,理想气体的热力学能、焓

一定量组成确定不变的单相系统的热力学能是两个变量的函数,如变量选作 T,V,则

$$U = U(T,V) \tag{2.5.1}$$

当状态发生改变时,其热力学能的微变为全微分,故

$$\text{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \text{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \text{d}V \tag{2.5.2}$$

我们将在第三章例3.10.2中证明,其具体形式为

$$\text{d}U = C_V\text{d}T + \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right\}\text{d}V \tag{2.5.3}$$

此式对固、液、气态均适用。但是对于理想气体,其热力学能只是温度的函数。

1. 焦耳实验

1845年焦耳做了如下实验。

将用二通旋塞 a 相连的两个球形容器 A,B 置于水槽中,水中放入温度计及搅拌器。如图2.5.1所示。实验前 A 球抽成真空,B 球充以常压下的气体,两旋塞 a,b 均关闭,系统处于平衡态。

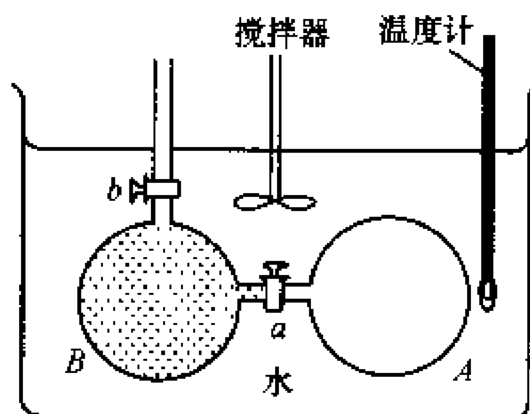


图2.5.1 焦耳实验示意图

实验时将旋塞 a 打开,B 球中的气体向 A 球中自由膨胀,达到新的平衡态。实验结果,温度计指示的水温未变。

2. 焦耳实验的讨论,理想气体的热力学能

现用微分式对焦耳实验加以讨论。

水温未变,说明系统与环境之间没有热交换,$\delta Q = 0$,气体由 B 球向 A 球自由膨胀,$\delta W = 0$,根据热力学第一定律即式(2.2.6a),$\text{d}U = 0$。

由式(2.5.2)及 $dU=0$, $dT=0$,必然有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=0$。现气体体积增大 $dV\neq 0$,于是得出结论

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0 \tag{2.5.4}$$

说明在温度一定下,气体的热力学能与气体的体积大小无关,因而与气体的压力大小无关。

不过这一结论是不准确的。因为焦耳实验时气体的压力较低,水槽中的水量相对较大,气体自由膨胀后若与环境水交换了少量的热,尚不足以使水的温度改变由温度计观测出来。

然而,由于实验气体的压力较低,可以近似看作理想气体,故焦耳实验的结论对于理想气体还是适用的,即一定量理想气体的热力学能只是温度的函数,与气体的体积压力大小无关:

$$U=f(T) \tag{2.5.5}$$

将定容热容的公式 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 应用于理想气体,既然热力学能只是温度的函数,对理想气体也不必限定恒容,可写作 $C_V=\frac{dU}{dT}$,故得变温过程

$$dU=nC_{V,m}dT \tag{2.5.6a}$$

$$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT \tag{2.5.6b}$$

应用这一公式于理想气体变温过程虽然不限定恒容,但要注意,如果不是恒容 $\Delta U\neq Q$。

理想气体热力学能只是温度的函数这一特性可以用理想气体模型解释。因为理想气体分子之间无相互作用力,因而不存在着分子之间的势能,其热力学能只是分子的平动能、转动能、振动能及分子内部的其它能量,而这些能量均只取决于温度。

从式(2.5.3)来看 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$,将其应用于理想气体,可得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$。也证明了式(2.5.4)。

低压下的真实气体,在今后的热力学计算时,如不作特殊要求,可应用式(2.5.6)近似按理想气体对待。

3. 理想气体的焓

和热力学能一样,一定量组成确定不变的单相系统的焓可以表示成两个变

量的函数,如变量选作 T,p,则

$$H = H(T,p) \tag{2.5.7}$$

当状态发生变化时,其焓的改变量为

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{2.5.8}$$

在第三章习题 3.46 中将让读者证明,其具体形式为

$$\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T + \left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\}\mathrm{d}p \tag{2.5.9}$$

此式对固、液、气态均适用。

对于一定量的理想气体来说,既然热力学能只是温度的函数,因 $pV = nRT$,即 pV 值只取决于温度,由焓的定义式(2.3.2)可知,一定量理想气体的焓也只是温度的函数,而与气体的压力体积大小无关。即

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{2.5.10}$$

或写作

$$H = f(T) \tag{2.5.11}$$

将定压热容的公式 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 应用于理想气体,既然焓只是温度的函数,对理想气体也不必限定恒压,可写作 $C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}$,故得

$$\mathrm{d}H = nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2.5.12a}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2.5.12b}$$

应用此式于理想气体变温过程虽不限定恒压,但要注意,如果过程不恒压 $\Delta H \neq Q$。

低压下的真实气体,如不作特殊要求,亦可按理想气体应用式(2.5.12)。

例 2.5.1 绝热恒容的密闭容器中有一绝热耐压隔板,隔板两侧分别有 3 mol,0 ℃,50 kPa 的单原子理想气体 A 及 7 mol,100 ℃,150 kPa 的双原子理想气体 B。

今设法将隔板去掉,两种气体自动混合达到平衡态。求末态的 T,p 及过程的 ΔH。

解:$n(\mathrm{A}) = 3$ mol,$C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{A}) = 1.5\ R$,$C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{A}) = 2.5\ R$,$n(\mathrm{B}) = 7$ mol,$C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{B}) = 2.5\ R$,$C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B}) = 3.5R$,始态 $T_1(\mathrm{A}) = 273.15$ K,$p(\mathrm{A}) = 50$ kPa,$T_1(\mathrm{B}) = 373.15$ K,$p_1(\mathrm{B}) = 150$ kPa。末态温度、压力分别为 T_2,p_2。

过程恒容、绝热,$W = 0$　$Q_V = \Delta U = 0$。

理想气体热力学能只是温度的函数，按式(2.5.6b)，由

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta U(\mathrm{A}) + \Delta U(\mathrm{B}) \\ &= n(\mathrm{A})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{A})\{T_2 - T_1(\mathrm{A})\} + n(\mathrm{B})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{B})\{T_2 - T_1(\mathrm{B})\} = 0\end{aligned}$$

得

$$\begin{aligned}T_2 &= \frac{n(\mathrm{A})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{A})T_1(\mathrm{A}) + n(\mathrm{B})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{B})T_1(\mathrm{B})}{n(\mathrm{A})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{A}) + n(\mathrm{B})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{B})} \\ &= \frac{3\ \mathrm{mol}\times 1.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 273.15\ \mathrm{K} + 7\ \mathrm{mol}\times 2.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 373.15\ \mathrm{K}}{3\ \mathrm{mol}\times 1.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} + 7\ \mathrm{mol}\times 2.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}} \\ &= 352.70\ \mathrm{K}\end{aligned}$$

由题给数据，求出始态 A，B 两气体的体积 $V_1(\mathrm{A}) = 136.27\ \mathrm{dm^3}$，$V_1(\mathrm{B}) = 144.79\ \mathrm{dm^3}$，系统总体积 $V_2 = V_1(\mathrm{A}) + V_1(\mathrm{B}) = 281.06\ \mathrm{dm^3}$，故所求末态压力为

$$\begin{aligned}p_2 &= \frac{\{n(\mathrm{A}) + n(\mathrm{B})\}RT_2}{V_2} \\ &= \frac{(3+7)\mathrm{mol}\times 8.315\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 352.70\ \mathrm{K}}{281.06\ \mathrm{dm^3}} \\ &= 104.34\ \mathrm{kPa}\end{aligned}$$

因理想气体的焓只是温度的函数，按式(2.5.12b)得

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H(\mathrm{A}) + \Delta H(\mathrm{B}) \\ &= n(\mathrm{A})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{A})\{T_2 - T_1(\mathrm{A})\} + n(\mathrm{B})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B})\{T_2 - T_1(\mathrm{B})\} \\ &= 3\ \mathrm{mol}\times 2.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 8.315\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(352.70-273.15)\mathrm{K} \\ &\quad + 7\ \mathrm{mol}\times 3.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 8.315\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(352.70-373.15)\mathrm{K} \\ &= 795\mathrm{J}\end{aligned}$$

或根据焓的定义式 $H = U + pV$，得

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(pV) = p_2V_2 - \{p_1(\mathrm{A})V_1(\mathrm{A}) + p_1(\mathrm{B})V_1(\mathrm{B})\} \\ &= 104.34\ \mathrm{kPa}\times 281.06\ \mathrm{dm^3} - (50\ \mathrm{kPa}\times 136.27\ \mathrm{dm^3} + 150\ \mathrm{kPa}\times 144.79\ \mathrm{dm^3}) \\ &= 794\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

例 2.5.2 带活塞的绝热气缸中有4 mol 某双原子理想气体。始态温度 $t_1 = 25\ ℃$，压力 $p_1 = 100\ \mathrm{kPa}$。今将活塞外环境的压力从 100 kPa 突然降低到 50 kPa，求末态温度 t_2 及过程的 W，ΔU 及 ΔH。

解：始态体积 V_1，末态压力 $p_2 = 50\ \mathrm{kPa}$，温度和体积分别为 t_2，V_2。

过程绝热　$Q = 0$　$\Delta U = W$。

过程恒外压　$p_{\mathrm{amb}} = p_2$，故 $W = -p_{\mathrm{amb}}\Delta V = -p_2\Delta V$。

现在 $\Delta V > 0$，故 $W < 0$，$\Delta U < 0$，即系统热力学能降低而对环境作功。

对于理想气体，热力学能只是温度的函数，与气体的体积、压力大小无关。故

$$nC_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1)$$

将 $V_1 = nRT_1/p_1$，$V_2 = nRT_2/p_2$ 及 $C_{V,\mathrm{m}} = 2.5\ R$ 代入上式

$$n \times 2.5R(T_2 - T_1) = -p_2\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

得

$$2.5(T_2 - T_1) = -\{T_2 - (p_2/p_1)T_1\}$$

最后得

$$\begin{aligned} T_2 &= \{(2.5 + p_2/p_1)/3.5\}T_1 \\ &= \{(2.5 + 50/100)/3.5\} \times 298.15\ \text{K} \\ &= 255.56\ \text{K} \end{aligned}$$

$$t_2 = (T_2/\text{K} - 273.15)℃ = -17.59\ ℃$$

$$\begin{aligned} W &= \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= 4\ \text{mol} \times 2.5 \times 8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (255.56 - 298.15)\text{K} \\ &= -3.541\ \text{kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 4\ \text{mol} \times 3.5 \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (255.56 - 298.15)\text{K} \\ &= -4.958\ \text{kJ} \end{aligned}$$

或先求出始态体积 $V_1 = 99.16\ \text{dm}^3$,末态体积 $V_2 = nRT_2/p_2 = 170.00\ \text{dm}^3$,

$$\begin{aligned} \Delta U = W &= -p_2(V_2 - V_1) = -50\ \text{kPa} \times (170.00 - 99.16)\text{dm}^3 \\ &= -3.542\ \text{kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\begin{aligned} \Delta(pV) &= p_2V_2 - p_1V_1 = 50\ \text{kPa} \times 170\ \text{dm}^3 - 100\ \text{kpa} \times 99.16\ \text{dm}^3 \\ &= -1.416\ \text{kJ} \end{aligned}$$

得

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = (-3.542 - 1.416)\text{kJ} = -4.958\ \text{kJ}$$

§2.6 气体可逆膨胀压缩过程,理想气体绝热可逆过程方程式

过程的进行需要有推动力。传热过程的推动力是环境与系统间的温差,气体膨胀压缩过程的推动力是环境与系统间的压力差。若过程的推动力无限小,系统内部及系统与环境之间无限接近于平衡状态,因而过程进行得无限缓慢,当系统沿原途径逆向回到原状态时,环境也恢复到原状态。把系统内部及系统与环境间在一系列无限接近平衡条件下进行的过程称为**可逆过程**。反之,若过程的推动力不是无限小,系统与环境之间并非处于平衡状态,则过程称为**不可逆过程**。因为对于不可逆过程无论采取什么措施,在使系统回到原状态时,均不可能使环境也恢复到原状态。

可逆过程是一种假想的理想化的过程,实际上并不存在。所见到的实际过程均为不可逆过程。但可逆过程的讨论,在热力学中有着重要的意义。本节中

只讨论可逆传热过程及可逆膨胀压缩过程，其它的可逆过程将在有关章节中介绍。

1. 可逆传热过程

讨论某系统从温度 t_1 的始态到温度 t_2 的末态间的恒压加热过程，$t_2>t_1$。

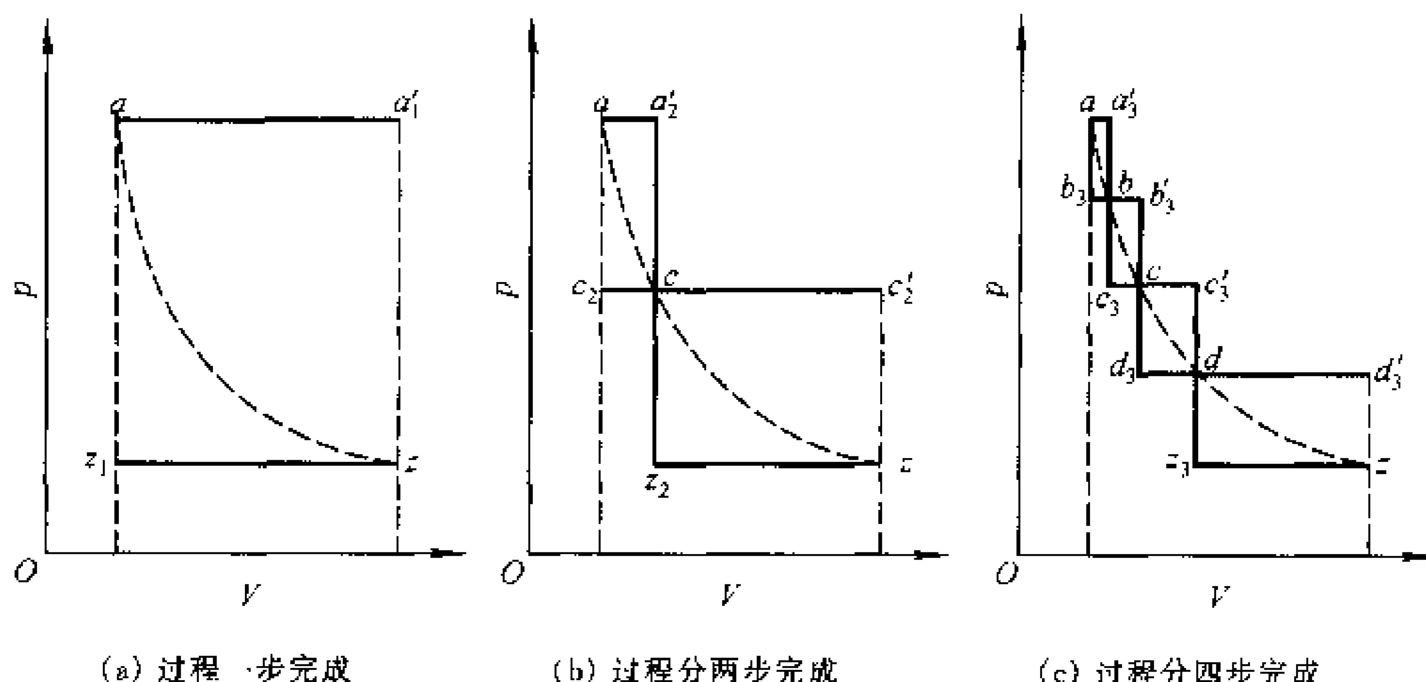
若将温度为 t_1 的系统直接放到温度 t_2 的高温热源中加热到 t_2，过程吸热，$Q_{加热}>0$。之后，若再将温度 t_2 的系统放到温度 t_1 的低温热源中冷却到 t_1，过程放热，$Q_{冷却}<0$。$-Q_{冷却}=Q_{加热}$。无论加热过程还是冷却过程，环境与系统之间均有一定的温差，故传热均是不可逆的，其结果是虽然系统回到原态，但高温热源放出了 $Q_{加热}$ 的热，低温热源吸收了 $-Q_{冷却}$ 的热，整个环境即高温热源和低温热源没有恢复到原来的状态。

现在改变加热方式。设有从 t_1 到 t_2 的无限多个热源，相邻的热源间温差均为无限小，即热源的温度依次为 $t_1, t_1+\mathrm{d}t, t_1+2\mathrm{d}t, \cdots, t_2-2\mathrm{d}t, t_2-\mathrm{d}t$ 及 t_2。加热时，先令系统与温度为 $t_1+\mathrm{d}t$ 的热源接触，吸收无限小的热达到平衡后，再与温度为 $t_1+2\mathrm{d}t$ 的热源接触……依次下去，直到温度升至 $t_2-\mathrm{d}t$ 的系统再与温度为 t_2 的热源接触，又吸收无限小的热而使其温度最终升到 t_2。这样的过程即为可逆加热过程。因为可以使温度为 t_2 的系统按照与上述加热过程相反的顺序与这无限多个热源依次接触，每次放出无限小的热，最后系统温度降至 t_1，即系统沿原途径逆向回到原状态。由于每一个热源在加热过程中释放给系统的热，与冷却过程中从系统吸收的热相等，当系统回到原状态时，整个环境，即所有的热源，也都恢复到原状态。因此，这种环境与系统间温差为无限小的传热过程，即为可逆过程。

2. 气体可逆膨胀压缩过程

以理想气体恒温膨胀压缩过程为例，将盛有一定量某理想气体的带活塞的气缸与恒温热源接触，以使平衡时系统的温度与热源的温度相等。系统始态为 a，压力为 p_a；末态为 z，压力为 p_z，$p_z=\dfrac{1}{5}p_a$。

如图 2.6.1 中(a)，先将环境压力从 p_a 一次减少到 p_z，使系统膨胀到末态。系统对环境作体积功 $-W_{a,膨胀}$ 等于图中 z_1z 线下面的面积。若要由末态将环境压力从 p_z 一次增加到 p_a 使系统回到原状态 a，则系统得到体积功 $W_{a,压缩}$ 等于图中 aa_1' 线下面的面积，并且 $W_{a,压缩}>-W_{a,膨胀}$。当系统从始态 a 出发膨胀到末态 z 再压缩回到状态 a 构成一循环，因 $\Delta U=0$，循环过程的总功（即图中 $aa_1'zz_1a$ 中间的面积）$W_a=W_{a,膨胀}+W_{a,压缩}>0$，循环过程的热 $Q_a<0$，说明环境得到的热 $-Q_a>0$。



(a) 过程一步完成　　(b) 过程分两步完成　　(c) 过程分四步完成

图 2.6.1　理想气体等温不可逆膨胀压缩过程体积功示意图(图中曲线为恒温线)

若系统膨胀过程分为两步进行,如图 2.6.1(b)所示。即从始态 a 先将环境压力减至 $p_c=\frac{3}{5}p_a$,系统膨胀到中间态 c,再将环境压力减至 p_z,系统由中间态 c 膨胀到末态。系统对环境作功 $-W_{b,膨胀}$ 等于图中 c_2cz_2z 线下面的面积。从末态 z 先将环境压力增至 p_c,系统达到中间态 c,再将环境压力增至 p_a,分两步使系统回到原状态 a 时,系统得到功 $W_{b,压缩}$ 等于图中 $aa_2'cc_2'$线下面的面积。$W_{b,压缩}>-W_{b,膨胀}$。循环过程的总功(即图中 $aa_2'cc_2'zz_2cc_2a$ 中间的面积)$W_b=W_{b,膨胀}+W_{b,压缩}>0$,循环过程的热 $Q_b<0$。但因 $-W_{b,膨胀}>-W_{a,膨胀}$,即 $W_{b,膨胀}<W_{a,膨胀}$,及 $W_{b,压缩}<W_{a,压缩}$,故 $W_b<W_a$;因此,$Q_b>Q_a$,即 $-Q_b<-Q_a$。这说明气体膨胀压缩均分两步进行与均一次完成相比,系统从始态 a 膨胀到末态 z 再压缩回到原状态 a 后,环境对系统作的体积功较少,环境得到的热也较少。

图 2.6.1(c)所示,若从始态 a 依次将环境压力减少到 $p_b=\frac{4}{5}p_a$, $p_c=\frac{3}{5}p_a$, $p_d=\frac{2}{5}p_a$ 及 p_z,系统分别经中间态 b,c,d 至末态 z,分四步进行,系统对环境作功 $-W_{c,膨胀}$ 等于图中 $b_3bc_3cd_3dz_3z$ 线下面的面积,从末态依次使环境压力增至 p_d,p_c,p_b,p_a 分四步使系统回到原状态 a,系统得功 $W_{c,压缩}$ 等于图中 $aa_3'bb_3'cc_3'dd_3'$下面的面积。同前面一样,有 $W_{c,压缩}>-W_{c,膨胀}$,循环过程总功(即图中 $aa_3'bb_3'cc_3'dd_3'zz_3dd_3cc_3bb_3a$ 中间的面积)$W_c=W_{c,膨胀}+W_{c,压缩}>0$,循环过程热 $Q_c<0$。同样,有 $-W_{c,膨胀}>-W_{b,膨胀}$,即 $W_{c,膨胀}<W_{b,膨胀}$,及 $W_{c,压缩}<W_{b,压缩}$。故 $W_c<W_b$, $Q_c>Q_b$,即 $-Q_c<-Q_b$。这说明系统从始态 a 膨胀到

末态 z 再压缩回到原状态 a 后，膨胀压缩均分四步进时环境对系统所作的体积功及环境得到的热，均又比膨胀压缩各分两步进行时为少。

以上的膨胀压缩过程，因为环境压力与系统压力之差均非无限小，当系统回到原状态后，环境作出了体积功，得到了热，并未回到原状态，故膨胀过程、压缩过程均是不可逆过程。但是可以看出，当环境压力与系统压力之差越小，环境所作的体积功和得到的热也越少。

如果每次减少一无限小压力 $\mathrm{d}p$，将环境压力逐渐地从 p_a 降至 p_z，使系统从始态 a 沿恒温线膨胀至末态 z，这样的过程即为可逆膨胀过程，如图 2.6.2 所示。之所以是可逆过程，是因为可以每次增大一无限小压力 $\mathrm{d}p$，将环境压力逐渐地从 p_z 增大至 p_a，使末态 z 的系统再沿原恒温途径逆向地回到原状态 a。由于膨胀时系统对环境作的体积功 $-W_{\mathrm{r,膨胀}}$ 等于图中曲线 az 下面的面积，系统吸热 $Q_{\mathrm{r,膨胀}}=-W_{\mathrm{r,膨胀}}$；压缩时环境对系统作的体积功 $W_{\mathrm{r,压缩}}$ 也等于图中曲线 az 下面的面积，系统向环境放热 $-Q_{\mathrm{r,压缩}}=W_{\mathrm{r,压缩}}$。因 $W_{\mathrm{r,压缩}}=-W_{\mathrm{r,膨胀}}$，$-Q_{\mathrm{r,压缩}}=Q_{\mathrm{r,膨胀}}$，系统从始态 a 出发膨胀到末态 z，又从状态 z 压缩回到原状态 a 时，总体积功 $W_{\mathrm{r}}=W_{\mathrm{r,膨胀}}+W_{\mathrm{r,压缩}}=0$，总的热 $Q_{\mathrm{r}}=Q_{\mathrm{r,膨胀}}+Q_{\mathrm{r,压缩}}=0$。这表明此时不仅系统回到原状态，环境也同时回到原状态，故环境压力与系统压力相差无限小的膨胀过程，即为可逆过程。

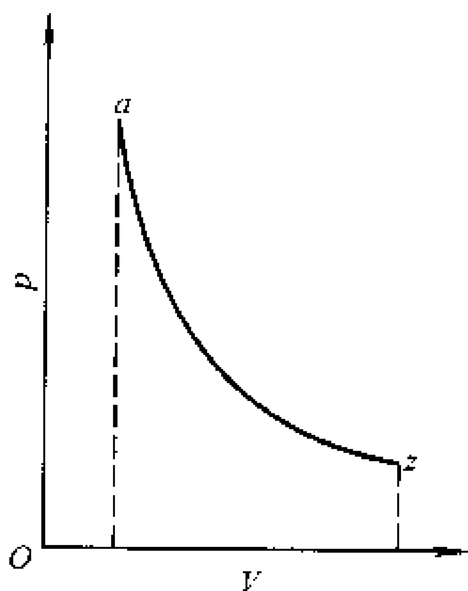


图 2.6.2 理想气体恒温可逆膨胀压缩过程体积功示意图

当然，环境压力与系统压力相差无限小的压缩过程，即为可逆压缩过程。

这里比较一下恒温可逆过程与不可逆过程体积功的大小。从前面讨论可知，膨胀过程 $-W_{\mathrm{r,膨胀}}>-W_{\mathrm{c,膨胀}}>-W_{\mathrm{b,膨胀}}>-W_{\mathrm{a,膨胀}}$，压缩过程 $W_{\mathrm{r,压缩}}<W_{\mathrm{c,压缩}}<W_{\mathrm{b,压缩}}<W_{\mathrm{a,压缩}}$，即 $-W_{\mathrm{r,压缩}}>-W_{\mathrm{c,压缩}}>-W_{\mathrm{b,压缩}}>-W_{\mathrm{a,压缩}}$。因 $-W$ 代表系统对环境作的体积功，所以可以得出结论：恒温可逆过程系统对环境作最大功。

理想气体等温过程 $\Delta U=0$，$Q=-W$，故膨胀过程 $W<0$，$Q>0$，系统吸热；压缩过程 $W>0$，$Q<0$，系统放热。如果膨胀或压缩过程瞬间，系统不吸热或不放热，系统的温度就要低于或高于环境的温度。在不可逆膨胀压缩过程中系统的温度与环境温度的差别并非无限小，故传热也是不可逆的；而恒温可逆膨胀压缩过程，由于环境压力与系统压力相差无限小，在气体膨胀压缩时，系统的温度要比环境的温度大或小一个无限小值，因而传热也是可逆的。不仅如此，其

它的可逆过程，如今后遇到的恒温恒压可逆相变，可逆化学反应、原电池可逆充电放电，及其它条件下的可逆过程的热均为可逆热。

总之，可逆过程有如下几个特点。

(1) 可逆过程的推动力无限小，其间经过一系列平衡态，过程进行得无限缓慢；

(2) 可逆过程结束后，系统若沿原途径逆向进行回复到原状态，则环境也同时回复到原状态；

(3) 可逆过程系统对环境作最大功(环境对系统作最小功)。

3. 理想气体恒温可逆过程

理想气体恒温过程 $\Delta U=0, \Delta H=0, Q=-W$。

膨胀过程 $W<0, Q>0$，气体对环境作功、吸热；压缩过程 $W>0, Q<0$，气体得功放热。

对可逆膨胀压缩过程，由于环境压力与系统压力相差一无限小值，在计算体积功时就可以用系统压力 p 代替环境压力，即可逆体积功

$$\delta W_r = -p\mathrm{d}V \tag{2.6.1a}$$

$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \tag{2.6.1b}$$

在应用式(2.6.1)时应将系统压力表示成体积的函数。

对于物质的量为 n 的理想气体在温度 T 下从始态 p_1, V_1，恒温可逆变至末态 p_2, V_2 时的体积功则为

$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

积分得

$$W_r = -nRT\ln(V_2/V_1) \tag{2.6.2a}$$

或

$$W_r = nRT\ln(p_2/p_1) \tag{2.6.2b}$$

4. 理想气体绝热可逆过程

这里所讨论的理想气体除了具有 $U=f(T), pV=nRT, C_{p,m}-C_{V,m}=R$ 的性质外，还要设 $C_{p,m}$为定值，即与温度无关。

理想气体绝热可逆膨胀压缩过程 $\delta Q_r=0, \delta W_r=-p\mathrm{d}V$，将两者代入热力学第一定律关系式得

$$\mathrm{d}U=\delta Q_r+\delta W_r=-p\mathrm{d}V$$

因理想气体的热力学能只是温度的函数，$dU = nC_{V,m}dT$，且 $p = nRT/V$，代入上式，得

$$nC_{V,m}dT = -(nRT/V)dV$$

整理后得
$$C_{V,m}dT/T + RdV/V = 0$$

即
$$C_{V,m}d\ln T + Rd\ln V = 0$$

$C_{V,m}$为定值与温度无关，故当理想气体从 p_1, V_1, T_1 绝热可逆变化至 p_2，V_2, T_2 时，得积分式

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{V,m}}\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R} = 1 \tag{2.6.3a}$$

将 $V_2/V_1 = (T_2/T_1)/(p_2/p_1)$代入式(2.6.3a)得

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{p,m}}\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-R} = 1 \tag{2.6.4a}$$

将 $T_2/T_1 = (p_2/p_1)/(V_2/V_1)$代入式(2.6.3a)得

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{C_{V,m}}\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{C_{p,m}} = 1 \tag{2.6.5a}$$

这三个公式描述了理想气体绝热条件下发生可逆膨胀压缩过程时，系统的 pVT 变化所遵循的规律，称为**理想气体绝热可逆过程方程式**。

这三个方程式通常还表述成另外的形式。令

$$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} \tag{2.6.6}$$

并称之为**热容比**[①]。将 $R = C_{p,m} - C_{V,m}$及 $C_{p,m}/C_{V,m} = \gamma$ 应用于上述三个方程式，经整理可得理想气体绝热可逆过程方程

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 \tag{2.6.3b}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} = 1 \tag{2.6.4b}$$

---

① GB3102.4—93 规定 $\gamma = c_p/c_V$，称为质量热容比(或比热容比)。但因 $c_p/c_V = C_{p,m}/C_{V,m}$，得 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$，故 γ 亦可称为摩尔热容比。因此，本书中称 γ 为热容比。

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma}=1 \qquad (2.6.5b)$$

应用式(2.6.3a,b)至式(2.6.5a,b)即可由始态时的 p_1, V_1, T_1 值及绝热可逆过程进行的程度求得末态时的状态参数值。

理想气体从同一始态出发,若分别经绝热可逆膨胀及恒温可逆膨胀到相同的压力,由于绝热可逆过程系统的温度降低,故气体的体积小于恒温可逆过程时的体积。因而在 $p-V_m$ 图上,绝热可逆过程的 $p-V_m$ 曲线比恒温可逆过程的 $p-V_m$ 曲线更陡,如图 2.6.3 所示。

理想气体绝热可逆过程的体积功可以由始末态的温度按 $W=\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)$ 求得,也可以由可逆体积功的公式即式(2.6.1a)计算。这时要将压力表示成体积的函数 $p=p_0V_0^{\gamma}/V^{\gamma}$。式中 p_0, V_0 为系统任一状态下的压力、体积值。结果为

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-p_0V_0^{\gamma}\int_{V_1}^{V_2}\mathrm{d}V/V^{\gamma}$$

积分得

$$W=\frac{p_0V_0^{\gamma}}{\gamma-1}\left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right) \qquad (2.6.7)$$

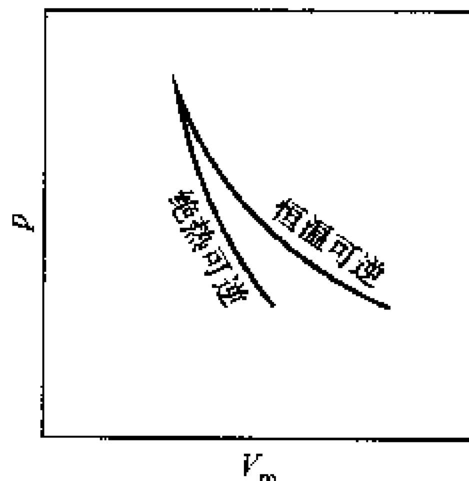


图 2.6.3 理想气体绝热可逆膨胀过程和恒温可逆膨胀过程 $p-V_m$ 曲线的对比

将 $p_0V_0^{\gamma}=p_1V_1^{\gamma}=p_2V_2^{\gamma}$ 及 $\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}$ 代入上式整理化简,也可得到 $W=nC_{V,m}(T_2-T_1)$。

例 2.6.1 某双原子理想气体4 mol,从始态 $p_1=50$ kPa, $V_1=160$ dm^3 经绝热可逆压缩到末态压力 $p_2=200$ kPa。求末态温度 T_2 及过程的 W, ΔU 及 ΔH。

解:方法一

先求出始态温度

$$T_1=p_1V_1/nR=50\ \text{kPa}\times160\ \text{dm}^3/4\ \text{mol}\times8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=240.53\ \text{K}$$

已知 $C_{p,m}=(7/2)R$,再按式(2.6.4a)求末态温度:

$$T_2=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/C_{p,m}}\times T=\left(\frac{200}{50}\right)^{2/7}\times240.53\ \text{K}$$
$$=357.43\ \text{K}$$

因理想气体的热力学能和焓均只是温度的函数,故

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$
$$=4\ \text{mol}\times2.5\times8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(357.43-240.53)\text{K}$$
$$=9.720\ \text{kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$
$$= 4\ \text{mol} \times 3.5 \times 8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (357.43 - 240.53)\text{K}$$
$$= 13.608\ \text{kJ}$$

过程绝热 $Q=0$,故

$$W = \Delta U = 9.720\ \text{kJ}$$

方法二

已知热容比 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = (7/2)/(5/2) = 1.4$。由式(2.6.5b)求得末态体积为

$$V_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-1/\gamma} V_1 = \left(\frac{200}{50}\right)^{-1/1.4} \times 160\ \text{dm}^3$$
$$= 59.44\ \text{dm}^3$$

末态温度为

$$T_2 = p_2V_2/nR = 200\ \text{kPa} \times 59.44\ \text{dm}^3/4\ \text{mol} \times 8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$= 357.43\ \text{K}$$

由式(2.6.7)得过程的体积功

$$W = \frac{p_1V_1^\gamma}{\gamma - 1}\left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right)$$
$$= \left\{\frac{50 \times 160^{1.4}}{1.4 - 1}\left(\frac{1}{59.44^{1.4-1}} - \frac{1}{160^{1.4-1}}\right)\right\}\ \text{J}$$
$$= 9.720\ \text{kJ}$$

绝热过程 $Q=0$,故

$$\Delta U = W = 9.720\ \text{kJ}$$

根据焓的定义式 $H = U + pV$,有

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1)$$
$$= 9720\ \text{J} + (200\ \text{kPa} \times 59.44\ \text{dm}^3 - 50\ \text{kPa} \times 160\ \text{dm}^3)$$
$$= 13.608\ \text{kJ}$$

§2.7 相变化过程

系统内性质完全相同的均匀部分称为相,不同的均匀部分属于不同的相,相与相之间有界面隔开,原则上可以用机械的方法使其相互分开。

例如液态水和水蒸气共存,液态水是一相,水蒸气是另一相,系统内共两相。又如过量的某种固体盐、该盐的饱和水溶液及水蒸气共存时,系统内共三相。

系统中的同一种物质在不同相之间的转变称为相变化。相变前的始态通常是热力学平衡态,也可以是亚稳态,当条件发生变化(如加热或冷却,加压或减压

等)或亚稳态失稳时,系统内则发生相变化,达到新的平衡态即末态。

纯物质的相变化是在恒定压力和恒定温度下进行,如在大气的压力下固体的熔化和液体的蒸发。因变化前后系统的体积也要发生变化,故相变化同时系统与环境间必然有热和功的交换。在此条件下的相变热为恒压热,而 $Q_p = \Delta H$,即相变热在量值上等于相变焓。

1. 相变焓

在此主要讨论纯物质的相变过程。

若质量为 m,物质的量为 n 的物质B在恒定的压力温度下由 α 相转变为 β 相,转变前 B(α)的焓为 $H(\alpha)$,转变后 B(β)的焓为 $H(\beta)$

$$\begin{array}{cc} B(\alpha) \longrightarrow B(\beta) \\ H(\alpha) \quad\quad H(\beta) \end{array}$$

过程的焓变写作 $\Delta_\alpha^\beta H$,$\Delta_\alpha^\beta H = H(\beta) - H(\alpha)$。摩尔相变焓 $\Delta_\alpha^\beta H_m = \Delta_\alpha^\beta H/n$,比相变焓 $\Delta_\alpha^\beta h = \Delta_\alpha^\beta H/m$,故相变焓与摩尔相变焓、比相变焓的关系为

$$\Delta_\alpha^\beta H = n\Delta_\alpha^\beta H_m \tag{2.7.1}$$

$$\Delta_\alpha^\beta H = m\Delta_\alpha^\beta h \tag{2.7.2}$$

物理化学中主要用摩尔相变焓,化工中主要用比相变焓。

对于熔化、蒸发、升华及晶型转变这四种过程,以符号 fus,vap,sub 及 trs 来表示。即**摩尔熔化焓**为 $\Delta_{fus}H_m$,**摩尔蒸发焓**为 $\Delta_{vap}H_m$,**摩尔升华焓**为 $\Delta_{sub}H_m$;而摩尔凝固焓 $\Delta_l^s H_m = -\Delta_s^l H_m = -\Delta_{fus}H_m$,摩尔凝结焓 $\Delta_g^l H_m = -\Delta_l^g H_m = -\Delta_{vap}H_m$,摩尔凝华焓 $\Delta_g^s H_m = -\Delta_s^g H_m = -\Delta_{sub}H_m$;不同晶型之间的**摩尔转变焓**为 $\Delta_{trs}H_m$,但要注明晶型转变的方向,如某固体物质从 α 型转变为 β 型,则摩尔转变焓为 $\Delta_{trs}H_m(\alpha\rightarrow\beta)$。摩尔相变焓是基础热数据。

文献中给出的摩尔熔化焓、摩尔转变焓是在大气压力下熔点和转变点时的值,物质的熔点和转变点受压力的影响很小,故一般不注明压力。对于蒸发过程,外压对液体的沸点影响很大,故除了极少数物质给出了不同温度下的摩尔蒸发焓以外,一般只给出正常沸点(即在 101.325 kPa 下的沸点)下的摩尔蒸发焓,这些数据是在相平衡温度和平衡压力下的值,因而是可逆相变焓,在量值上也就是可逆热。

对于熔化和晶型转变过程,若过程恒温恒压,有

$$Q_p = \Delta H \quad W = -p\Delta V \approx 0 \quad \Delta U \approx \Delta H$$

若过程恒温但压力有所变化,有

$$W \approx 0 \quad Q \approx \Delta U \quad \Delta U \approx \Delta H$$

即可认为恒温下凝聚态间相互转化的相变热在量值上等于热力学能变，也等于相变焓。

对于蒸发和升华过程，因气体的摩尔体积远大于液体和固体的摩尔体积，在恒温恒压过程中系统要对环境作体积功，若忽略凝聚相的体积，气体体积按理想气体计算，有

$$Q_p = \Delta H$$
$$W = -p\Delta V \approx -pV(g) \approx -nRT$$
$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H - pV(g) \approx \Delta H - nRT$$

或

$$\Delta U = Q + W \approx \Delta H - nRT$$

式中 n 为末态气体物质的量。

蒸发、升华过程若非恒压，则 $Q \neq \Delta H$，这点应当注意。

例 2.7.1 在100 ℃的恒温槽中有一容积恒定为 50 dm^3 的真空容器，容器内底部有一小玻璃瓶，瓶中有液体水 50 g。现将小瓶打破，水蒸发至平衡态，求过程的 Q，W，ΔU 及 ΔH。

已知：100 ℃时水的饱和蒸气压为 101.325 kPa，在此条件下水 H_2O 的摩尔蒸发焓为 40.668 $kJ \cdot mol^{-1}$。

解：由容器的容积及 100 ℃下水的饱和蒸气压表看可知水只能部分蒸发。设有物质的量为 n 的 $H_2O(l)$ 蒸发成 $H_2O(g)$，则

$$n = pV/RT = 101.325\ kPa \times 50\ dm^3/8.315\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 373.15\ K$$
$$= 1.633\ mol$$

即有 $m = nM = 1.633\ mol \times 18.0152\ g \cdot mol^{-1} = 29.42\ g$ 的水蒸发成水蒸气，其余 $(50 - 39.42)g = 20.58\ g$ 仍为液态水。

$$\Delta H = n\Delta_{vap}H_m = 1.633\ mol \times 40.668\ kJ \cdot mol^{-1} = 66.41\ kJ$$
$$W = -p_{amb}\Delta V = 0$$
$$Q = \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - pV(g)$$
$$= \Delta H - nRT$$
$$= 66.41\ kJ - 1.633\ mol \times 8.315\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 373.15\ K$$
$$= 61.34\ kJ$$

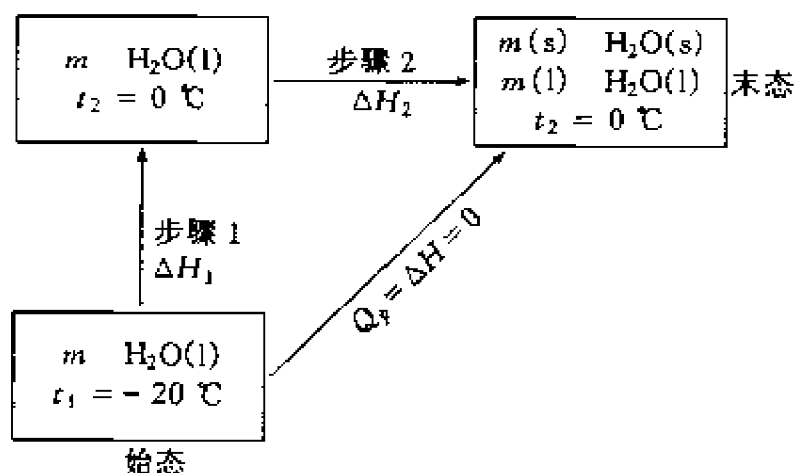
例 2.7.2 在带活塞的绝热容器中有温度为 −20 ℃的过冷水 1 kg。环境压力维持在恒定压力 100 kPa 不变。已知在 100 kPa 下水的凝固点为 0 ℃，在此条件下冰的比熔化焓为 333.3 $J \cdot g^{-1}$，过冷水的比定压热容为 = 4.184 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$。求当过冷水失稳结冰后的末态时冰的质量。

解：100 kPa 下低于 0 ℃时 H_2O 热力学稳定态为冰，故 −20 ℃亚稳态的过冷水要结冰。

恒温恒压水结冰的过程系统要向环境放热。现在容器绝热，故结冰的结果是系统的温度升高。在过冷水的温度不很低时温度可升至 100 kPa 下冰、水的平衡共存温度 0 ℃。

以 $m = 1$ kg 代表始态时过冷水的质量，假设有质量 $m(\mathrm{s})$ 的水结成 0 ℃ 的冰，则末结冰的 0 ℃ 的水的质量为 $m(\mathrm{l})$，$m(\mathrm{s}) + m(\mathrm{l}) = m$。

为了求得 $m(\mathrm{s})$，假设恒压途径如下。



先令 m 的 $H_2O(\mathrm{l})$ 从 $t_1 = -20$ ℃ 升温至 $t_2 = 0$ ℃（步骤 1），再在 $t_2 = 0$ ℃ 下有 $m(\mathrm{s})$ 的 $H_2O(\mathrm{l})$ 结冰成 $H_2O(\mathrm{s})$，达到末态（步骤 2）。

实际过程恒压绝热 $\quad Q_p = \Delta H = 0$

而
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

由
$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} mc_p \mathrm{d}T = mc_p(t_2 - t_1)$$
$$\Delta H_2 = m(\mathrm{s})(-\Delta_{\mathrm{fus}}h)$$

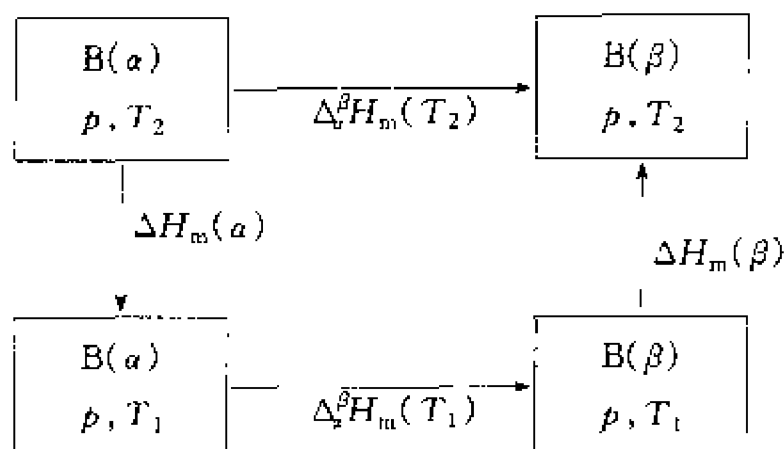
得
$$\begin{aligned} m(\mathrm{s}) &= mc_p(t_2 - t_1)/\Delta_{\mathrm{fus}}h \\ &= 1\times10^3\ \mathrm{g}\times4.184\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}\times[0-(-20)]\mathrm{K}/333.3\ \mathrm{J\cdot g^{-1}} \\ &= 251.1\ \mathrm{g} \end{aligned}$$
$$m(\mathrm{l}) = m - m(\mathrm{s}) = (1000 - 251.1)\mathrm{g} = 748.9\ \mathrm{g}$$

末态为 100 kPa 下 0 ℃ 的 251.1 g 冰和 748.9 g 水。

2. 相变焓与温度的关系

通常文献给出纯物质在熔点下的熔化焓和在正常沸点下的蒸发焓数据。但有时需要其它温度下的相变焓数据，这可以通过某已知温度下的相变焓及相变前后两种相的热容随温度变化的函数关系进行计算。

以物质 B 从 α 相变至 β 相的摩尔相变焓 $\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}$ 为例。已知一定压力 p 下，T_1 时的 $\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}(T_1)$，求 T_2 时的 $\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}(T_2)$。两相的摩尔定压热容分别为 $C_{p,\mathrm{m}}(\alpha)$ 和 $C_{p,\mathrm{m}}(\beta)$。设途径如下。



由图可知

$$\Delta_\alpha^\beta H_m(T_2)=\Delta H_m(\alpha)+\Delta_\alpha^\beta H_m(T_1)+\Delta H_m(\beta)$$

而
$$\Delta H_m(\alpha)=\int_{T_2}^{T_1}C_{p,m}(\alpha)\mathrm{d}T$$

$$\Delta H_m(\beta)=\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}(\beta)\mathrm{d}T$$

令
$$\Delta C_{p,m}=C_{p,m}(\beta)-C_{p,m}(\alpha) \tag{2.7.3}$$

因
$$\begin{aligned}\Delta H_m(\alpha)+\Delta H_m(\beta)&=\int_{T_2}^{T_1}C_{p,m}(\alpha)\mathrm{d}T+\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}(\beta)\mathrm{d}T\\&=-\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}(\alpha)\mathrm{d}T+\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}(\beta)\mathrm{d}T\\&=\int_{T_1}^{T_2}\{C_{p,m}(\beta)-C_{p,m}(\alpha)\}\mathrm{d}T=\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_{p,m}\mathrm{d}T\end{aligned}$$

故得

$$\Delta_\alpha^\beta H_m(T_2)=\Delta_\alpha^\beta H_m(T_1)+\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_{p,m}\mathrm{d}T \tag{2.7.4}$$

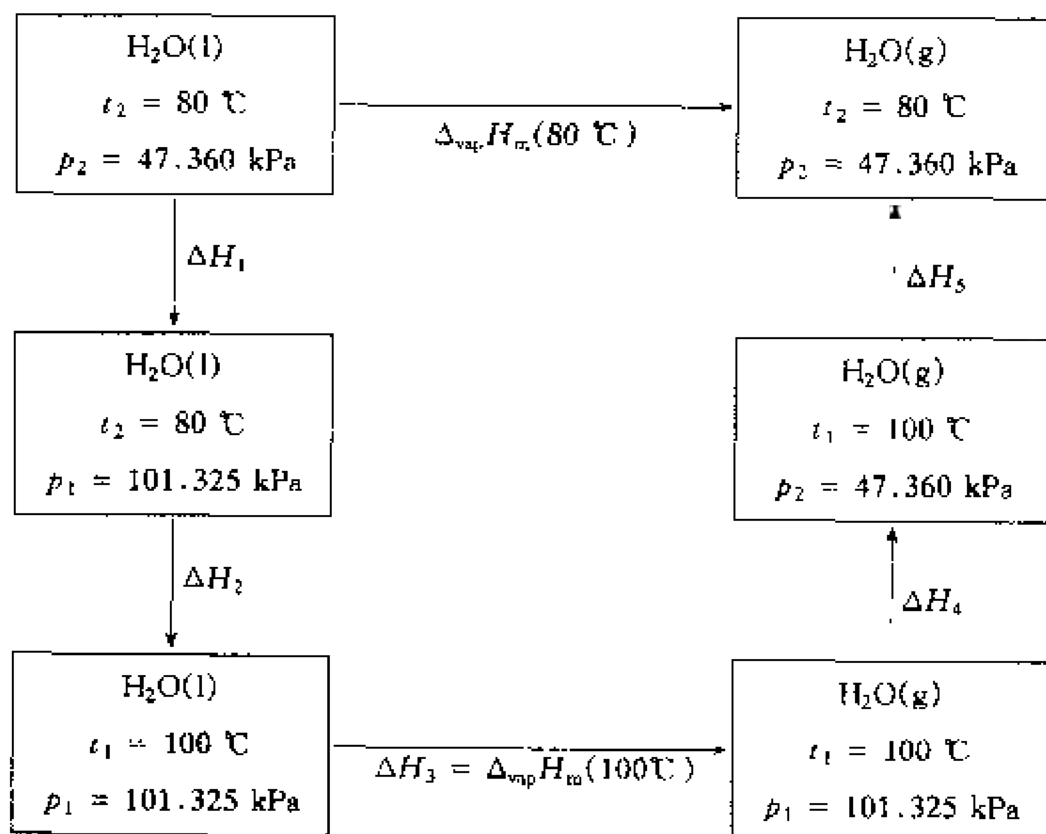
这就是由一个温度下的摩尔相变焓求另一个温度下摩尔相变焓的公式。

例如在大气压力下由 0 ℃时水凝固成冰的摩尔凝固焓求 −10 ℃时过冷水凝固成冰的摩尔凝固焓，或在 101.325 kPa 下由 100 ℃时水蒸气凝结成水的摩尔凝结焓求 80 ℃时过饱和水蒸气凝结成水的摩尔凝结焓。这类过程在不同温度下相变时的压力均是相同的。

然而还会遇到两个温度 T_2，T_1 下，相变压力不等即 $p_2\neq p_1$ 的情形。这主要指的是液体蒸发成蒸气的过程。因不同压力下液体的沸点不同，故若由某一相平衡温度压力下的摩尔蒸发焓求另一相平衡温度压力下的摩尔蒸发焓时，两不同温度下的相平衡压力即不相同。尽管如此，式(2.7.4)还是适用的。这是因

为压力的改变对凝聚态物质摩尔焓的影响甚小，常压下对气体摩尔焓的影响通常也可以忽略。

例如，水在 $t_1=100$ ℃时的饱和蒸气压 $p_1=101.325$ kPa，在 $t_2=80$ ℃时的饱和蒸气压 $p_2=47.360$ kPa。现在要由 t_1,p_1 下水的摩尔蒸发焓计算在 t_2,p_2 下的摩尔蒸发焓。假设途径如下。



假设途径中第一步为液态水恒温加压步骤，第四步为水蒸气恒温减压步骤。在压力改变不很大时，ΔH_1 相对较小可忽略，在低压范围内 $\Delta H_4\approx 0$。因而式(2.7.4)也可适用于不同相变温度下，相变压力不等时摩尔相变焓的计算。需要注意：第二步和第五步虽然均是恒压变温步骤，但两步骤的压力是不相同的。理论上讲，计算这两步骤的焓变应当用各自压力下的摩尔定压热容，因压力对于摩尔定压热容的影响通常可以忽略，故可不予考虑。

* §2.8 溶解焓及混合焓

1. 溶解焓

在一定温度压力下，纯溶质 B 溶解在纯溶剂 A 中形成一定组成的溶液，过程的焓变称为 B 的**溶解焓**，以符号 $\Delta_{sol}H$ 表示。

在标准压力 $p^{\ominus}=100$ kPa 下 B 的溶解焓与其物质的量 n 之比，称为 B 的标

准摩尔溶解焓①,用 $\Delta_{sol}H_m^\ominus$ 表示。即 $\Delta_{sol}H_m^\ominus=\Delta_{sol}H^\ominus/n$。因此

$$\Delta_{sol}H^\ominus = n\Delta_{sol}H_m^\ominus \qquad (2.8.1)$$

一定温度下溶质的标准摩尔溶解焓除了与溶剂的种类有关外,还是溶液组成的函数。压力对溶解焓的影响是很小的。

通常文献上给出的是在常压下 25 ℃或其它温度时溶质溶于水中形成不同组成水溶液时的摩尔溶解焓。以 LiCl(s)在水中的摩尔溶解焓为例,见表 2.8.1。表中 r 为溶质 LiCl 的摩尔比②。

表 2.8.1 25 ℃时 LiCl(s)在水中的 $\Delta_{sol}H_m$

$1/r$	2.79	3.13	3.57	4.00	4.76	5.88	7.69
$\frac{\Delta_{sol}H_m}{kJ\cdot mol^{-1}}$	−19.347	−21.221	−23.380	−25.083	−27.393	−29.560	−31.485
$1/r$	12.5	20.0	50.0	100	200	400	∞
$\frac{\Delta_{sol}H_m}{kJ\cdot mol^{-1}}$	−33.535	−34.581	−35.564	−35.941	−36.233	−36.43	−36.89

应用状态函数法可以由溶质生成不同组成溶液时的摩尔溶解焓,求算在某一定组成的溶液中再加入溶质生成另一定组成溶液时的焓变。

例 2.8.1 在 25 ℃常压下向含有 1 mol LiCl 的 50 mol H_2O 溶液中加入 1.5 mol 纯 LiCl(s)形成另一组成的溶液。应用表 2.8.1 的数据计算过程的热。

解:溶剂为 H_2O,溶质为 LiCl。原溶液中 1 mol LiCl,50 mol H_2O,$r_1=1/50$。此溶液表示成 LiCl(aq,$r_1=1/50$),aq 代表水溶液,溶质物质的量 $n_1=1$ mol。加入 1.5 mol LiCl(s)后形成的新溶液中溶质的总物质的量为 2.5 mol,溶剂仍为 50 mol,可知这时 $r_2=1/20$,即得到的末态溶液为 LiCl(aq,$r_2=1/20$),溶质物质的量 $n_2=2.5$ mol。由表 2.8.1 得知两溶液的摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_m(r_1=1/50)=-35.564\ kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_{sol}H_m(r_2=1/20)=-34.581\ kJ\cdot mol^{-1}$。

假设途径如下。

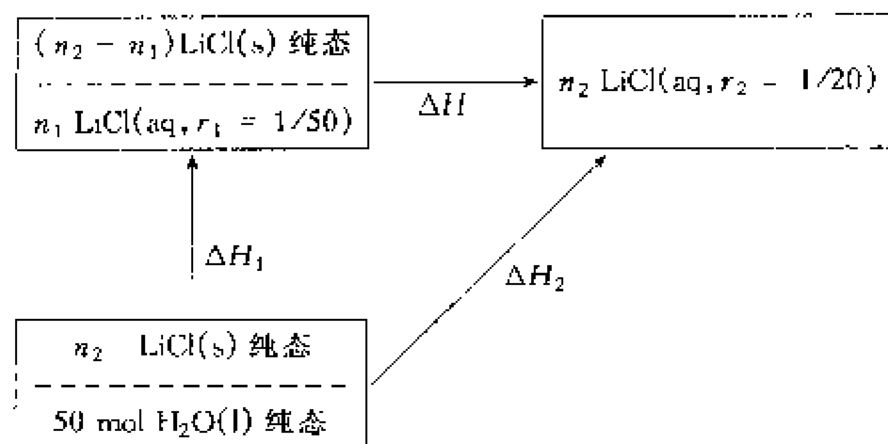
---

① 严格来讲,应是**摩尔积分溶解焓**,以区别摩尔微分溶解焓。**摩尔微分溶解焓**是在溶液组成不变的条件下,向溶液中加入溶质溶解后的焓变与加入的溶质的物质的量之比。

② 溶质 B 的**摩尔比** r_B 定义为溶质的物质的量 n_B 与溶剂的物质的量 n_A 之比,即

$$r_B=n_B/n_A$$

r_B 的量纲为一。r_B 是溶液的组成标度之一。



因
$$\Delta H_1+\Delta H=\Delta H_2$$

而
$$\Delta H_1=n_1\Delta_{sol}H_m(r_1=1/50)$$
$$\Delta H_2=n_2\Delta_{sol}H_m(r_2=1/20)$$

故所求
$$\begin{aligned}Q_p&=\Delta H=\Delta H_2-\Delta H_1\\&=2.5\ \text{mol}\times(-34.581)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-1\ \text{mol}\times(-35.564)\ \text{kJ}\\&=-50.889\ \text{kJ}\end{aligned}$$

2. 稀释焓

在一定温度压力下向一定量组成为 r_1 的溶质为 B,溶剂为 A 的溶液中加入纯溶剂,使其稀释至组成为 r_2 的溶液,该过程的焓变称为 B 溶液自 r_1 至 r_2 的**稀释焓**。用 $\Delta_{dil}H$ 表示。

在标准压力 $p^\ominus=100$ kPa 下,稀释焓与溶质的物质的量之比称为**标准摩尔稀释焓**①,用 $\Delta_{dil}H_m^\ominus$ 表示。摩尔稀释焓与稀释前后溶液的组成有关。通常压力对摩尔稀释焓的影响很小。

由一定温度下不同组成溶液的摩尔溶解焓,即可求得摩尔稀释焓。

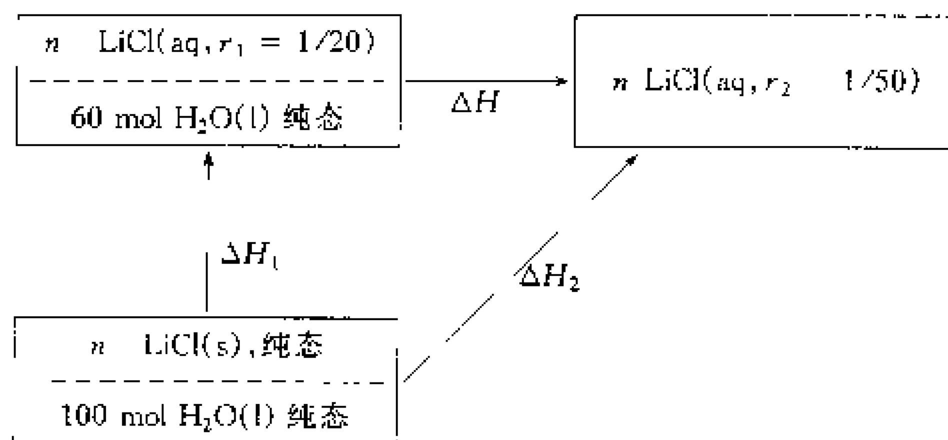
例 2.8.2 在 25 ℃常压下向含有 2 mol LiCl 的 40 mol H_2O 溶液中加入 60 mol 的纯水(H_2O,l)达到平衡态,应用表 2.8.1 的数据计算过程的热。

解:原溶液中含 2 mol LiCl,40 mol H_2O,$r_1=1/20$,此溶液表示成 LiCl(aq, $r_1=1/20$),溶质物质的量 $n=2$ mol。加入纯溶剂 60 mol H_2O(l)后,末态溶液中含 2 mol LiCl、100 mol H_2O,$r_2=1/50$,末态溶液表示成 LiCl(aq, $r_2=1/50$),溶质物质的量仍为 n。由表 2.8.1 得知两溶液的摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_m(r_1=1/20)=-34.581$ kJ·mol, $\Delta_{sol}H_m(r_2=1/50)=-35.564$ kJ·mol^{-1}。

假设途径如下。

---

① 严格来讲,应是**摩尔积分稀释焓**,以区别摩尔微分稀释焓。**摩尔微分稀释焓**是在溶液组成不变的条件下,向溶液中加入溶剂后,过程的焓变与加入的溶剂的物质的量之比。



由上可知
$$\Delta H_1 + \Delta H = \Delta H_2$$
而
$$\Delta H_1 = n\Delta_{sol}H_m(r_1 = 1/20)$$
$$\Delta H_2 = n\Delta_{sol}H_m(r_2 = 1/50)$$
故
$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 \\ &= 2\ \text{mol} \times \{(-35.564) - (-34.581)\}\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1.966\ \text{kJ} \end{aligned}$$

3. 混合焓

在一定温度压力下,两种(或两种以上)相同聚集状态的纯物质相互混合生成一定组成均相混合物,该过程的焓变称为该两种物质的**混合焓**。用 $\Delta_{mix}H$ 表示。在标准压力 $p^\ominus = 100$ kPa 下混合焓与混合物的总物质的量之比,即为**标准摩尔混合焓**。用 $\Delta_{mix}H_m^\ominus$ 表示。它的数值与混合物的组成有关。压力对摩尔混合焓的影响一般不大。

理想气体的摩尔混合焓为零。低压下真实气体的摩尔混合焓近似为零。

液态物质的摩尔混合焓与液体的性质有关。实验及理论推导均表明理想液态混合物的摩尔混合焓为零,见第四章。

非理想液态混合物的摩尔混合焓不为零,要通过实验测定。表 2.8.2 列出常压下 25 ℃ 乙醇和苯的摩尔混合焓。

表 2.8.2 25 ℃ 下乙醇 C_2H_5OH(A)和苯 C_6H_6(B)的摩尔混合焓

x(苯)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$\dfrac{\Delta_{mix}H_m}{J \cdot mol^{-1}}$	166.5	330.5	495.0	651.4	783.7	881.2	904.6	872.4	693.3

x(苯)为混合物中苯的摩尔分数。

图 2.8.1 绘出了乙醇 C_2H_5OH 和正丙醇 $n-C_3H_7OH$,乙醇 C_2H_5OH 和异丙

醇 $i-C_3H_7OH$ 在 25 ℃ 下的摩尔混合焓与混合物组成的曲线。

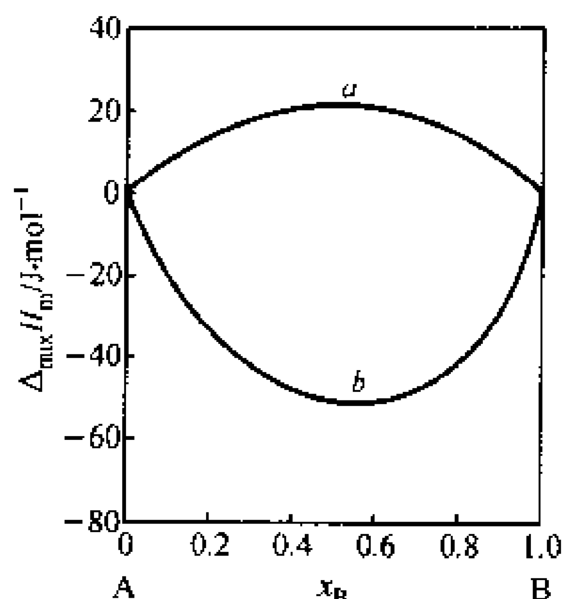


图 2.8.1 摩尔混合焓与混合物组成的关系(25 ℃)

a:A 为 C_2H_5OH,B 为 $n-C_3H_7OH$ b:A 为 C_2H_5OH,B 为 $i-C_3H_7OH$

从表 2.8.2 和图 2.8.1 来看,在 25 ℃ 0.5 mol 乙醇与 0.5 mol 苯混合时要吸热 783.7 J;而 0.5 mol 乙醇与 0.5 mol 正丙醇混合时只吸热 20.1 J。因为乙醇与苯的性质相差很大,而乙醇与正丙醇则是紧邻的同系物。

§2.9 化学计量数、反应进度和标准摩尔反应焓

1. 化学计量数

将任一化学反应方程式



$$aA + bB = yY + zZ$$

写作
$$0 = -aA - bB + yY + zZ$$
并表示成
$$0 = \sum_B \nu_B B$$

式中 B 表示在化学反应中的分子、原子或离子,而 ν_B 则为数字或简分数,称为 B 的**化学计量数**,其量纲为一。因 $\nu_A = -a$, $\nu_B = -b$, $\nu_Y = y$, $\nu_Z = z$,可知反应物 A,B 的化学计量数为负,产物 Y,Z 的化学计量数为正。这和反应过程中反应物减少、产物增多是一致的。

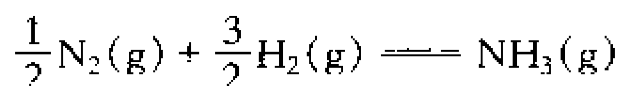
同一化学反应,方程式写法不同,则同一物质的化学计量数不同。例如,合成氨反应,方程式写作



$$N_2(g)+3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

即
$$0=-N_2(g)-3H_2(g)+2NH_3(g)$$

$\nu(N_2)=-1,\nu(H_2)=-3,\nu(NH_3)=2$。若写作



$$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$$

则 $\nu(N_2)=-\frac{1}{2},\nu(H_2)=-\frac{3}{2},\nu(NH_3)=1$。

2. 反应进度

化学反应进行的程度可用反应进度 ξ 表示。

对于反应 $0=\sum_B \nu_B B$,**反应进度**的定义式为

$$d\xi = dn_B/\nu_B \tag{2.9.1a}$$

式中,n_B 为反应方程式中任一物质 B 的物质的量,ν_B 为该物质在方程中的化学计量数。一确定化学反应的反应进度与选用哪种物质表示无关。反应进度的单位以 mol 表示。

将式(2.9.1a)积分。若反应进度 ξ_0 时,B 的物质的量为 $n_B(\xi_0)$;反应进度为 ξ 时,B 的物质的量为 $n_B(\xi)$,则

$$\int_{\xi_0}^{\xi} d\xi = \int_{n_B(\xi_0)}^{n_B(\xi)} \frac{dn_B}{\nu_B}$$

得反应进度变为

$$\Delta\xi = \xi-\xi_0 = [n_B(\xi)-n_B(\xi_0)]/\nu_B$$

$$\Delta\xi = \Delta n_B/\nu_B \tag{2.9.1b}$$

若规定反应开始时 $\xi_0=0$,则 $\xi=\Delta n_B/\nu_B$。

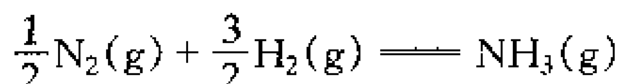
同一反应,物质 B 的 Δn_B 一定,因化学反应方程式写法不同,ν_B 不同,故反应进度 ξ 不同。

例如,当 $\Delta n(N_2)=-1$ mol 时,对反应



$$N_2(g)+3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

$\Delta\xi=\Delta n(N_2)/\nu(N_2)=-1\ \text{mol}/(-1)=1\ \text{mol}$;而对



$$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g)$$

$\Delta\xi=\Delta n(N_2)/\nu(N_2)=-1\ mol/(-0.5)=2\ mol$

所以应用反应进度时必须指明化学反应方程式。

3. 摩尔反应焓

反应焓 $\Delta_r H$ 是指在一定温度压力下，化学反应中生成的产物的焓与反应掉的反应物的焓之差。

先讨论各自处在纯态时的反应物(始态)全部反应生成各自处在纯态时的产物(末态)的情形。

对于化学反应



$$-\nu_A A-\nu_B B = \nu_Y Y+\nu_Z Z$$

以 n_A,n_B 分别代表反应前反应物 A,B 的物质的量，$H_m^*(A)$,$H_m^*(B)$分别代表两者的摩尔焓；以 n_Y,n_Z 分别代表反应后产物 Y,Z 的物质的量，$H_m^*(Y)$,$H_m^*(Z)$分别代表两者的摩尔焓。则上述反应的焓变，即反应焓为

$$\Delta_r H=-n_A H_m^*(A)-n_B H_m^*(B)+n_Y H_m^*(Y)+n_Z H_m^*(Z) \quad (2.9.2)$$

反应焓与反应进度变之比，即为**摩尔反应焓**：

$$\Delta_r H_m=\Delta_r H/\Delta\xi \quad (2.9.3a)$$

将 $\Delta\xi=-n_A/\nu_A=-n_B/\nu_B=n_Y/\nu_Y=n_Z/\nu_Z$，及式(2.9.2)代入式(2.9.3a)得

$$\Delta_r H_m=\nu_A H_m^*(A)+\nu_B H_m^*(B)+\nu_Y H_m^*(Y)+\nu_Z H_m^*(Z)$$

即

$$\Delta_r H_m=\sum_B \nu_B H_m^*(B) \quad (2.9.4)$$

若反应物和产物不处于纯态，则应有

$$\Delta_r H_m=\sum_B \nu_B H_B \quad (2.9.5)$$

式中 H_B 为反应式中任一物质的偏摩尔焓。

此式说明一化学反应的摩尔反应焓等于参加反应各物质的偏摩尔焓与其化学计量数的乘积之和。

使用摩尔反应焓时应指明化学反应方程式。

已知摩尔反应焓，求算该化学反应的反应焓时应当使用如下公式

$$\Delta_r H = \Delta\xi \Delta_r H_m \tag{2.9.3b}$$

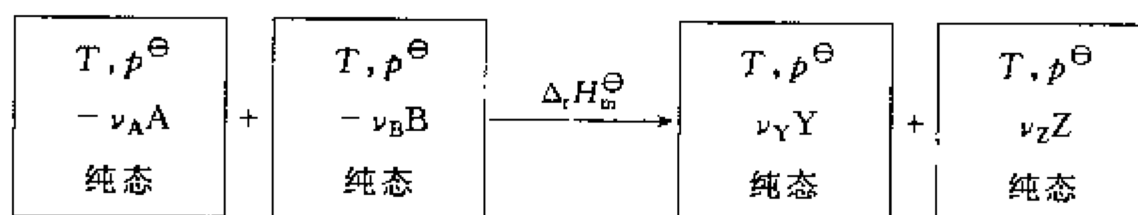
4. 标准摩尔反应焓

由于纯物质的摩尔焓值是温度压力的函数，因此物理化学中规定了物质的**标准态**。**标准压力**规定为 $p^\ominus = 100$ kPa[①]。气体的标准态是在标准压力下表现出理想气体性质的状态，液体、固体的标准态是标准压力下的纯液体、纯固体状态。溶液及混合物的标准态将在以后介绍。对标准态的温度没有具体规定，通常是选在 25 ℃。

因此，在一定温度下化学反应的**标准摩尔反应焓**就是在该温度下各自处在纯态及标准压力下的反应物，反应生成同样温度下各自处在纯态及标准压力下的产物，这一过程的摩尔反应焓。即标准摩尔反应焓为

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B H_m^\ominus(B) \tag{2.9.6}$$

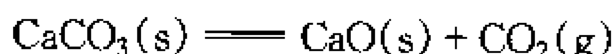
式中 $H_m^\ominus(B)$ 为反应中任一物质 B 的标准摩尔焓。用图示表示如下。



这样的反应如在标准压力下反应进行到底的



$$C(石墨) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$



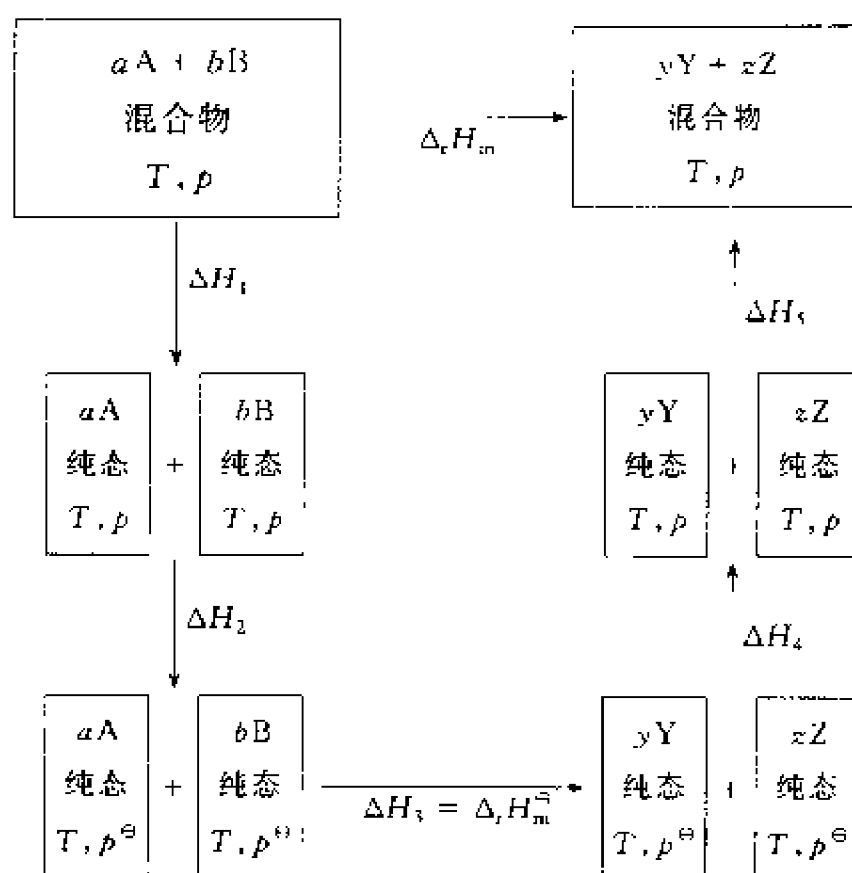
$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

非标准压力下反应的摩尔反应焓 $\Delta_r H_m$ 与同样温度下的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 数值上有所不同，但差别不大。因为对于气态物质在低压下可以近似看作是理想气体，其摩尔焓近似与压力无关；对液态、固态等凝聚态物质，压力对其摩尔焓影响很小。所以在常压下，化学反应的摩尔反应焓可以认为近似等于同样温度下该反应的标准摩尔反应焓。

当反应物或产物不为纯态时，在混合焓可以忽略的情况下，仍可以认为摩尔反应焓近似

① 我国在 1993 年以前规定标准压力为 101.325 kPa，即 1 atm(大气压) = 760 mmHg(毫米汞柱) = 101.325 kPa。1993 年 GB3102.8－93 开始规定 $p^\ominus = 100$ kPa。

等于标准摩尔反应焓。示意如下。



在温度 T,压力 p 下处于混合状态的反应物完全反应生成处于混合状态下的产物的摩尔反应焓为 $\Delta_r H_m$:

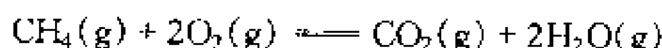
$$\Delta_r H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_r H_m^\ominus + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

以 $\Delta_{mix} H_m(A+B)$,$\Delta_{mix} H_m(Y+Z)$分别代表在 T,p 下,纯 A 与纯 B 形成组成 $x_B = b/(a+b)$的混合物及纯 Y 与纯 Z 形成组成 $x_Z = z/(y+z)$的混合物时,混合过程的摩尔混合焓。则 $\Delta H_1 = -(a+b)\Delta_{mix} H_m(A+B)$,$\Delta H_5 = (y+z)\Delta_{mix} H_m(Y+Z)$。由于低压下的气体可以近似认为是理想气体,其摩尔焓只是温度的函数,凝聚态物质在恒温下的摩尔焓受压力影响不大,故 $\Delta H_2 \approx 0$,$\Delta H_4 \approx 0$。于是得

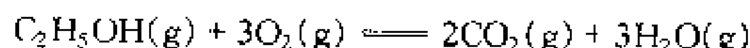
$$\Delta_r H_m = \quad (a+b)\Delta_{mix} H_m(A+B) + \Delta_r H_m^\ominus + (y+z)\Delta_{mix} H_m(Y+Z)$$

可见对于由混合的反应物完全反应生成混合的产物这类反应,只要反应物的摩尔混合焓和产物的摩尔混合焓均等于零或可以忽略,化学反应的摩尔反应焓就可以认为等于标准摩尔反应焓。

在常压下含 C,H 或含 C,H,O 的有机物,在它与化学计量比的 $O_2(g)$的气体混合物中完全燃烧,全部生成 $CO_2(g)$和 $H_2O(g)$的气体混合物这类反应,如



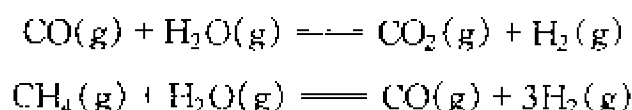
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$



$$C_2H_5OH(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

即属于这种情况。

此外,对于气体混合物部分反应生成产物达到化学平衡,产物与未反应的反应物也形成气体混合物时,如压力不很高,也可以认为反应的摩尔反应焓等于标准摩尔反应焓。例如常压下适当温度时的如下反应:



$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$$

§2.10 由标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓

式(2.9.6)表示了标准摩尔反应焓所代表的意义。因物质的标准摩尔焓值尚无法得知，还不能用式(2.9.6)进行有关计算。

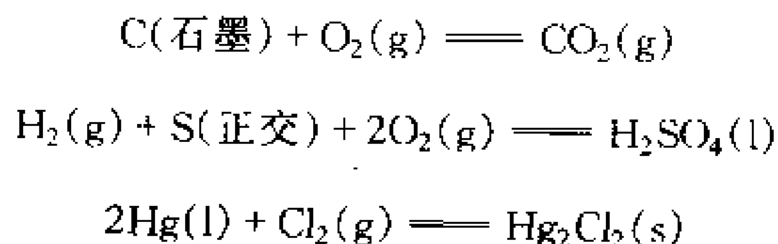
焓是状态函数，系统在一定温度下由标准状态下的反应物变到标准状态下的产物时，焓的改变值是确定的。为了解决这一问题，对反应物及产物均选用同样的基准，且规定了物质的标准摩尔生成焓，对有机化合物还规定了标准摩尔燃烧焓，从而可以计算化学反应的标准摩尔反应焓。

1. 标准摩尔生成焓及由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓

一定温度下由热力学稳定单质生成化学计量数 $\nu_B = 1$ 的物质 B 的标准摩尔反应焓，称为物质 B 在该温度下的**标准摩尔生成焓**。因此，在一定温度下物质 B 的标准摩尔生成焓等于在该温度下由各自处在标准压力下的热力学稳定单质生成标准压力下化学计量数 $\nu_B = 1$ 的该物质 B 的焓变除以反应进度变化。标准摩尔生成焓的符号为 $\Delta_f H_m^\ominus$。

现时文献中给出的是 25 ℃ 下的值。在此温度及标准压力下希有气体的稳定单质为单原子气体 He(g)，Ne(g)，Ar(g)，Kr(g)，Xe(g)，Rn(g)；氢，氧，氮，氟，氯的稳定单质为双原子气体 $H_2(g)$，$O_2(g)$，$N_2(g)$，$F_2(g)$，$Cl_2(g)$；溴和汞的稳定单质为液态 $Br_2(l)$和 Hg(l)；其余元素的稳定单质均为固态。但要说明的是碳的稳定态为石墨即 C（石墨），而非金刚石；硫的稳定态为正交硫即 S(正交)，而非单斜硫，磷比较特殊，虽然红磷(Ⅴ)是较白磷更为稳定的相态，但因白磷容易制得，故过去一直选择白磷作为标准参考态；近些年来，有的文献已改用红磷(Ⅴ)作为标准参考态。读者在应用磷及含磷化合物的标准摩尔生成焓的数据时，一定要注意选用的是哪种磷作为标准参考态。

例如：按照定义，下述反应



$$C(石墨) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

$$H_2(g) + S(正交) + 2O_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(l)$$

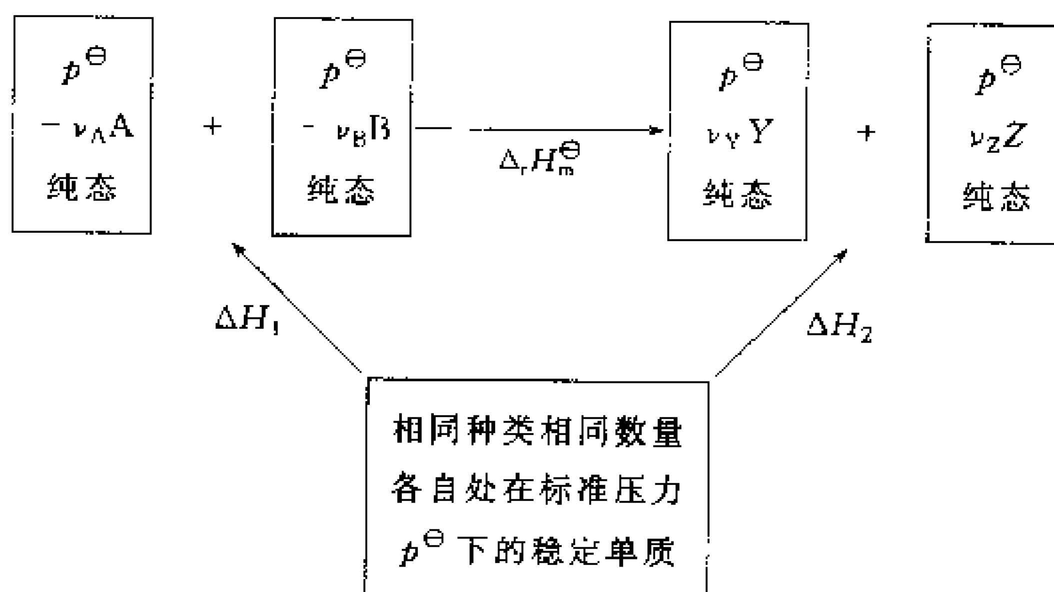
$$2Hg(l) + Cl_2(g) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s)$$

的标准摩尔反应焓，即分别为 $CO_2(g)$，$H_2SO_4(l)$和 $Hg_2Cl_2(s)$的标准摩尔生成焓。显然，稳定态单质的标准摩尔生成焓等于零。

25 ℃下一些物质的标准摩尔生成焓见附录九。

在定义了物质的标准摩尔生成焓以后，很容易从一定温度下反应物及产物的标准摩尔生成焓计算在该温度下反应的标准摩尔反应焓。

通常一化学反应，在全部的反应物中和在全部的产物中均含有相同种类相同数量的原子。换言之，化学反应的全部反应物和全部产物均可由相同种类相同数量的单质生成。示意如下，其中各物质的温度均相同。



$$\Delta H_1 = -\nu_A \Delta_f H_m^{\ominus}(A) - \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B)$$

$$\Delta H_2 = \nu_Y \Delta_f H_m^{\ominus}(Y) + \nu_Z \Delta_f H_m^{\ominus}(Z)$$

因
$$\Delta H_1 + \Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta H_2$$

故
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus} &= \Delta H_2 - \Delta H_1 \\ &= \nu_Y \Delta_f H_m^{\ominus}(Y) + \nu_Z \Delta_f H_m^{\ominus}(Z) + \nu_A \Delta_f H_m^{\ominus}(A) + \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B)\end{aligned}$$

即
$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B) \tag{2.10.1}$$

此式表明：在一定温度下化学反应的标准摩尔反应焓，等于同样温度下反应前后各物质的标准摩尔生成焓与其化学计量数的乘积之和。

*2. 溶液中溶质和离子的标准摩尔生成焓

对于溶液中处于溶解状态的溶质也规定了标准摩尔生成焓。

溶质的状态与溶液的组成有关，溶液的组成有多种表示方法。在热力学中

应选择溶质的质量摩尔浓度。

溶液中溶质 B 的**质量摩尔浓度** b_B 等于溶质的物质的量 n_B 除以溶剂 A 的质量 m_A，即

$$b_B = n_B / m_A \tag{2.10.2}$$

质量摩尔浓度的单位为 $mol \cdot kg^{-1}$。

选择质量摩尔浓度作为溶液的组成变量，是因为其值不受温度和压力的影响，因而是独立变量。如果选择溶质 B 的物质的量浓度 c_B($c_B = n_B/V$，V 为溶液的体积)作为组成变量，因溶液的体积还是温度和压力的函数，在指定压力下还是温度的函数，故 c_B 不是独立变量，这在理论上和实验中均造成不便。

溶液中溶质的标准态是在标准压力 $p^{\ominus} = 100$ kPa 及标准质量摩尔浓度 $b^{\ominus} = 1$ $mol \cdot kg^{-1}$下具有理想稀溶液性质的状态。

因此，一定温度下水溶液中溶质 B 的标准摩尔生成焓，等于在该温度下由各自处在标准压力下的热力学稳定单质及纯溶剂水，生成标准压力及标准质量摩尔浓度下具有理想稀溶液性质化学计量数 $\nu_B = 1$ 的 B 在水中的溶液时过程的焓变除以反应进度变化。

溶质 B 若是可以解离的，则 $b^{\ominus} = 1$ $mol \cdot kg^{-1}$是指未解离的 B 的质量摩尔浓度，而不是指包括未解离的和已解离的 B 的总质量摩尔浓度。

25 ℃ 水溶液中某些溶质的标准摩尔生成焓见附录十。

对于水溶液中的离子，还规定了离子的标准摩尔生成焓。由于离子总是阴阳离子共存的，故无法得知每种离子的标准摩尔生成焓。人为规定氢离子 H^+(aq)的标准摩尔生成焓为零。在此基础上得出其它离子的标准摩尔生成焓。对于能进一步解离的离子，标准质量摩尔浓度 $b_B^{\ominus}$ 也是指未解离的该离子的质量摩尔浓度。

25 ℃ 水溶液中某些离子的标准摩尔生成焓见附录十一[①]。

3. 标准摩尔燃烧焓和由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓

对于有机化合物，除了定义标准摩尔生成焓以外，还定义了标准摩尔燃烧焓。

一定温度下化学计量数 $\nu_B = -1$ 的有机物 B 与氧气进行完全燃烧反应生成规定的燃烧产物时的标准摩尔反应焓，称为物质 B 在该温度下的**标准摩尔燃烧焓**。因此，在一定温度下有机物 B 的标准摩尔燃烧焓等于在该温度下各自处在

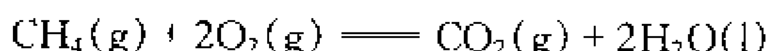
---

① 表中还给出了离子的摩尔定压热容。这是在人为规定氢离子 H^+(aq)的摩尔定压热容等于 0 的基础上得出的。

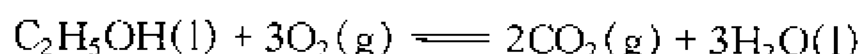
标准压力下化学计量数 $\nu_B = -1$ 的 B 和氧气发生完全燃烧反应生成各自处在标准压力下规定的燃烧产物时的焓变除以反应进度变。标准摩尔燃烧焓的符号为 $\Delta_c H_m^\ominus$

在室温下对有机物的燃烧产物有所规定：有机物中 C 的燃烧产物为 $CO_2(g)$，H 的燃烧产物为 $H_2O(l)$，N 的燃烧产物为 $N_2(g)$。其它元素，一般规定 S 的燃烧产物为 $SO_2(g)$，Cl 的燃烧产物为一定组成的盐酸水溶液 HCl(aq) 等等。但也有一些书刊中有不同的规定，应当注意。

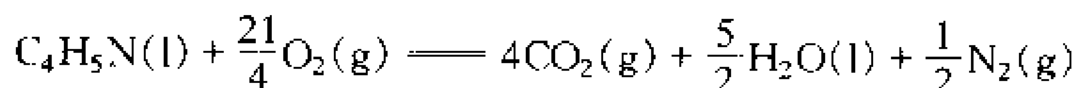
例如：下列反应



$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$



$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$



$$C_4H_5N(l) + \frac{21}{4}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + \frac{5}{2}H_2O(l) + \frac{1}{2}N_2(g)$$

的标准摩尔反应焓即分别为气态甲烷（CH_4,g）、液态乙醇（C_2H_5OH,l）和液态吡啶（C_4H_5N,l）的标准摩尔燃烧焓。

按照这一规定 $CO_2(g)$ 的标准摩尔生成焓即为 C（石墨）的标准摩尔燃烧焓，$H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓即为 $H_2(g)$ 的标准摩尔燃烧焓。

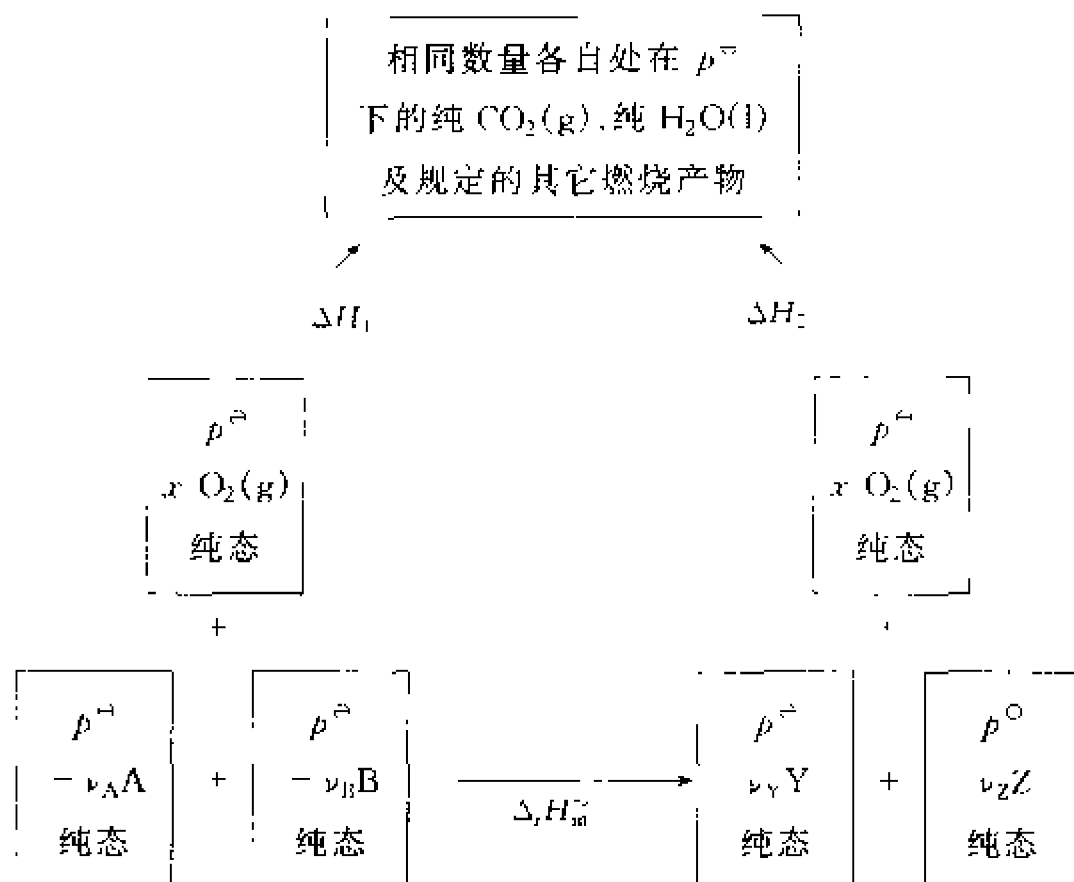
燃烧热的测定是在热量计中进行。分定容（弹式）和定压（火焰式）两类。前者适用于固态和液态物质的燃烧，后者适用于气态或挥发性液态物质的燃烧。测定的分别是恒容燃烧热和恒压燃烧热。然后经过能量校正、化学计量的测定及标准态的换算，才能求得标准摩尔燃烧焓。国际纯粹和应用化学联合会选定苯甲酸 $C_6H_5COOH(s)$ 作为氧弹热量计的标准物质，其比燃烧焓经过仔细测定，在 25 ℃ 时为 $\Delta_c h^\ominus = -26.434\ kJ\cdot g^{-1}$。

有机物质燃烧反应进行得比较完全，且副反应少，摩尔燃烧焓数值较大，测定的准确度高，故主要用来求算物质的标准摩尔生成焓。工业上比燃烧焓是煤、天然气、石油等燃料的一个重要质量指标。

25 ℃ 下某些有机物质的标准摩尔燃烧焓见附录十二。

在定义了有机物的标准摩尔燃烧焓后，很容易从一定温度下反应物及产物的标准摩尔燃烧焓计算在该温度下有机反应的标准摩尔反应焓。

有机化学反应，在全部反应物和在全部产物均含有相同数量的 C，H，或还有 O，N 及其它原子。所有反应物和产物完全燃烧后均得到同样数量的 $CO_2(g)$，$H_2O(l)$ 及其它规定的燃烧产物，示意如下，其中各物质的温度均相同。



$$\Delta H_1 = -\nu_A \Delta_c H_m^\ominus(A) - \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

$$\Delta H_2 = \nu_Y \Delta_c H_m^\ominus(Y) + \nu_Z \Delta_c H_m^\ominus(Z)$$

因 $$\Delta H_1 = \Delta_r H_m^\ominus + \Delta H_2$$

故 $$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta H_1 - \Delta H_2$$
$$= -\nu_A \Delta_c H_m^\ominus(A) - \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B) - \nu_Y \Delta_c H_m^\ominus(Y) - \nu_Z \Delta_c H_m^\ominus(Z)$$

即 $$\Delta_r H_m^\ominus = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B) \qquad (2.10.3)$$

此式表明：在一定温度下有机化学反应的标准摩尔反应焓，等于同样温度下反应前后各物质的标准摩尔燃烧焓与其化学计量数的乘积之和的负值。

例 2.10.1 已知 25 ℃时乙醇(C_2H_5OH, l)的 $\Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH, l) = -1366.8\ kJ\cdot mol^{-1}$，求乙醇在 25 ℃时的 $\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH, l)$。

提示：对只含 C，H，O，N 的有机化合物，进行有关标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓之间的相互换算时，需要使用 $CO_2(g)$，$H_2O(l)$的标准摩尔生成焓数据。

解：由附录查得 25 ℃时，$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) = -393.51\ kJ\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) = -285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$$

乙醇的燃烧反应为



$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

应用式(2.10.1)：

$$\Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH, l) = -\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH, l) + 2\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) + 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l)$$

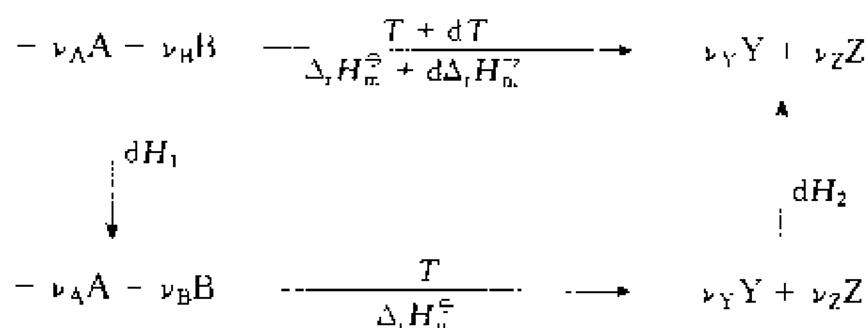
于是得 25 ℃下

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH,l) &= 2\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) + 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) - \Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)\\ &= \{2\times(-393.51)+3\times(-285.83)-(-1366.8)\}\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &= -277.71\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

4. 标准摩尔反应焓随温度的变化——基希霍夫公式

由某一温度(通常是 25 ℃)下的标准摩尔生成焓或标准摩尔燃烧焓,只能求得该温度下的标准摩尔反应焓。但是我们经常需要其它温度下的标准摩尔反应焓,因此这里讨论标准摩尔反应焓随温度变化的函数关系。

设在温度 T 下一化学反应的标准摩尔反应焓为 $\Delta_r H_m^\ominus$,今反应温度发生微变 dT,同时标准摩尔反应焓发生微变 $d\Delta_r H_m^\ominus$,即温度由 T 变至 $T+dT$,标准摩尔反应焓由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 变至 $\Delta_r H_m^\ominus + d\Delta_r H_m^\ominus$,设计途径如下:



由状态函数法得知

$$d\Delta_r H_m^\ominus = dH_1 + dH_2$$

反应物及产物的标准摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}^\ominus(A)$,$C_{p,m}^\ominus(B)$,$C_{p,m}^\ominus(Y)$及 $C_{p,m}^\ominus(Z)$,则各自单独存在的反应物及产物在 $p^\ominus$下:

$$\begin{aligned}dH_1 &= \{-\nu_A C_{p,m}^\ominus(A) - \nu_B C_{p,m}^\ominus(B)\}(-dT)\\ &= \{\nu_A C_{p,m}^\ominus(A) + \nu_B C_{p,m}^\ominus(B)\}dT\\ dH_2 &= \{\nu_Y C_{p,m}^\ominus(Y) + \nu_Z C_{p,m}^\ominus(Z)\}dT\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}d\Delta_r H_m^\ominus &= \{\nu_A C_{p,m}^\ominus(A) + \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) + \nu_Y C_{p,m}^\ominus(Y) + \nu_Z C_{p,m}^\ominus(Z)\}dT\\ &= \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B)dT\end{aligned}$$

令

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) \tag{2.10.4}$$

则得

$$d\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT \tag{2.10.5a}$$

或写作

$$d\Delta_r H_m^\ominus / dT = \Delta_r C_{p,m}^\ominus \tag{2.10.5b}$$

此式称为**基希霍夫**(Kirchhoff G R)**公式**。此公式表明:化学反应的标准摩尔反应焓随温度的变化率等于反应物及产物的标准摩尔定压热容与其化学计量数的乘积之和。

将此式积分,在温度区间 T_1 至 T_2 内,若所有反应物及产物均不发生相变化,则得

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T_2) = \Delta_r H_m^{\ominus}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^{\ominus} \mathrm{d}T \qquad (2.10.5c)$$

具体积分式要看各物质的标准摩尔定压热容与温度的函数关系式。

若反应物及产物的标准摩尔定压热容均可表示成式(2.4.10)的形式

$$C_{p,m}^{\ominus} = a + bT + cT^2$$

令 $\Delta a = \sum_B \nu_B a_B, \Delta b = \sum_B \nu_B b_B, \Delta c = \sum_B \nu_B c_B$,则有

$$\Delta_r C_{p,m}^{\ominus} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \qquad (2.10.6)$$

将式(2.10.6)代入(2.10.5c),可得不定积分式

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3 \qquad (2.10.7)$$

式中 ΔH_0 为积分常数,将某一温度以及该温度下的标准摩尔反应焓代入,即可求出。

式(2.10.7)表示了化学反应的标准摩尔反应焓与温度的函数关系。公式的适用范围和物质的标准摩尔定压热容与温度的函数关系式所适用的范围相同。

上述基希霍夫积分式适用于在所讨论的温度区间所有反应物及产物均不发生相变化的情形。若在所讨论的温度范围内反应物或产物之中一种或几种发生相变化,就要按照状态函数法,设计途径,由已知温度下的标准摩尔反应焓,结合有关物质在相变温度下的摩尔相变焓,及有关的摩尔定压热容,求算另一温度下的标准摩尔反应焓。

5. 恒容反应热与恒压反应热之间的关系

没有气态物质参加的凝聚态之间的化学反应,一般在恒温恒压下进行,$Q_p = \Delta H$。即使恒温下进行时系统的压力有所变化,因系统的体积几乎没有变化,可以认为体积功 $W \approx 0$,同时系统的 $\Delta(pV) \approx 0$,故根据热力学第一定律及焓的定义式,有 $Q \approx \Delta U \approx \Delta H$。

对于有气态物质参加的化学反应,恒温下的恒容反应热 $Q_V = \Delta U$,恒压反应热 $Q_p = \Delta H$,两者可能不同也可能相同。若反应物及产物中的气态物质均适

用理想气体状态方程式时，则有

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \left[\sum_B \nu_{B(g)}\right] RT \qquad (2.10.8)$$

式中 $\sum_B \nu_{B(g)}$ 为化学反应方程式中气态反应物及气态产物的化学计量数之和。显然，$\sum_B \nu_{B(g)} \neq 0$ 时，$\Delta_r H_m \neq \Delta_r U_m$；$\sum_B \nu_{B(g)} = 0$ 时，$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m$。

6. 燃烧和爆炸反应的最高温度

恒温下的放热反应，如果反应较快，热量向环境的传递较慢，则产物的温度就要升高。在极限情况下，如燃烧爆炸反应几乎是瞬时完成，可以认为系统与环境之间是绝热的。产物的温度可以达到最高。

恒压燃烧反应所能达到的最高温度称为**最高火焰温度**，恒容爆炸反应，在产物达到最高温度时，系统内的压力也达到最大。因此计算最高火焰温度，爆炸反应的最高温度和最大压力，有着重要的理论及实际意义。

计算恒压燃烧反应的最高火焰温度的依据是

$$Q_p = \Delta H = 0$$

计算恒容爆炸反应的最高温度的依据是

$$Q_V = \Delta U = 0$$

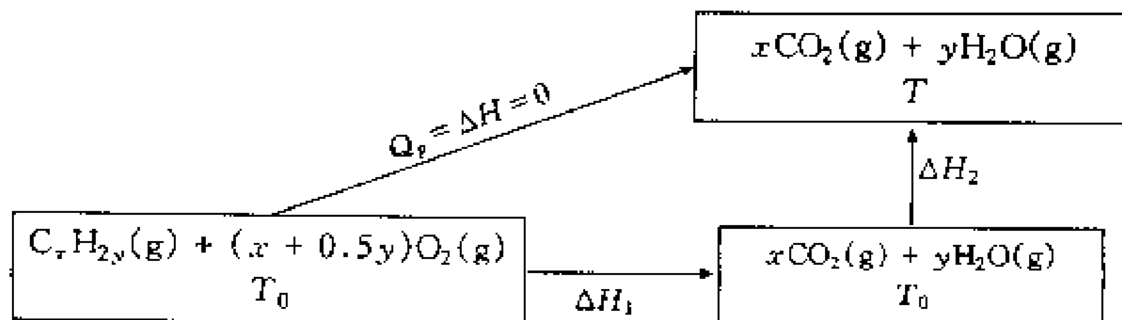
下面以烃类 $C_xH_{2y}(g)$ 在化学计量的氧气 $O_2(g)$ 中恒压燃烧为例，说明计算最高火焰温度的原理。

始态为常压下温度为 T_0 的反应物 $C_xH_{2y}(g) + (x+0.5y)O_2(g)$，产物为常压下温度为 T 的产物 $xCO_2(g) + yH_2O(g)$。反应式为



$$C_xH_{2y}(g) + (x+0.5y)O_2(g) = xCO_2(g) + yH_2O(g)$$

今设计途径如下。



$$\Delta H_1 = \Delta_r H_m(T_0) \approx \Delta_r H_m^{\ominus}(T_0)$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_0}^{T} \{xC_{p,m}(CO_2,g) + yC_{p,m}(H_2O,g)\} dT$$

因
$$Q_p = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

得
$$\int_{T_0}^{T} \{xC_{p,m}(CO_2,g) + yC_{p,m}(H_2O,g)\} dT + \Delta_r H_m^{\ominus}(T_0) = 0$$

将产物的摩尔定压热容表示成温度的函数代入，积分，即可解得最高火焰温度 T。

若已知产物在 $T_0 \sim T$ 间的平均摩尔定压热容，因

$$\Delta H_2 = \{x\bar{C}_{p,m}(CO_2,g) + y\bar{C}_{p,m}(H_2O,g)\} \times (T - T_0)$$

结合 $\Delta H_2 = -\Delta H_1 = -\Delta_r H_m^{\ominus}(T_0)$，可得

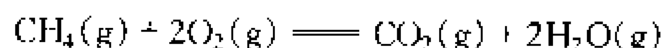
$$T = \frac{-\Delta_r H_m^{\ominus}(T_0)}{x\bar{C}_{p,m}(CO_2,g) + y\bar{C}_{p,m}(H_2O,g)} + T_0$$

因为燃烧产物的温度 T 很高，得到的水只能以气态形式存在，故在上述途径中温度 T_0 下的产物即为水蒸气(H_2O,g)。这样，在水蒸气(H_2O,g)由 T_0 升温至 T 时，就不必再考虑水(H_2O,l)的相变。但要注意在 T_0 下烃 C_xH_{2y}(g)的燃烧产物也应是 H_2O(g)而非 H_2O(l)，故 $\Delta H_1 = \Delta_r H_m(T_0)$ 并非 C_xH_{2y}(g)的摩尔燃烧焓。

此外，如果燃料不是在化学计量的氧气中燃烧，而是在过量的氧气中燃烧，或在空气中燃烧，由于过量氧气及氮气也要升温，则燃烧产物的最终温度就要低于在化学计量的氧气中燃烧所能达到的最高火焰温度。

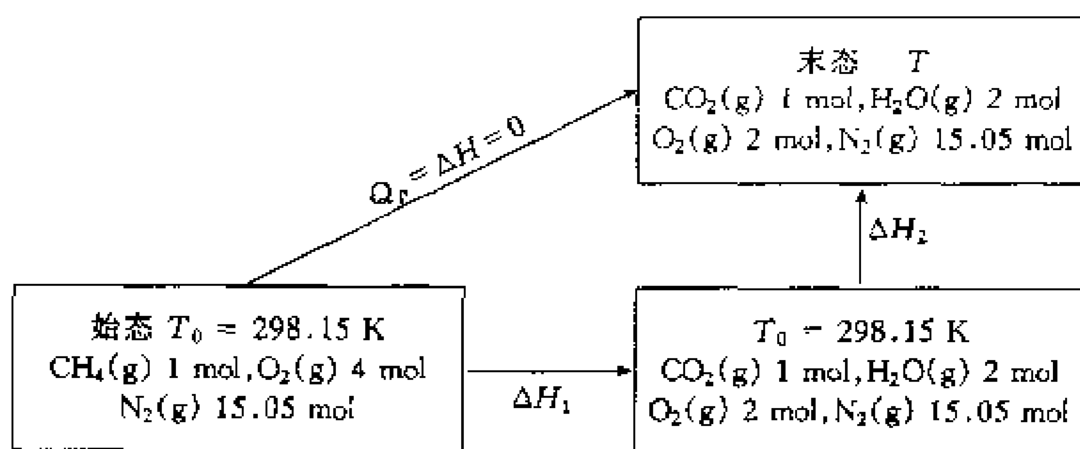
例 2.10.2　甲烷(CH_4,g)与理论量二倍的空气混合，始态温度 25 ℃，在常压($p \approx 100$ kPa)下燃烧，求燃烧产物所能达到的最高温度。设空气中氧气的摩尔分数为 0.21，其余均为氮气，所需数据查附录。

解：甲烷 CH_4(g)的燃烧反应为



$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

如取 1 mol CH_4(g)在 O_2(g)中燃烧，理论上需 O_2(g) 2 mol，产生 CO_2(g) 1 mol，H_2O(g) 2 mol。现 CH_4(g)在过量一倍的空气中燃烧，1 mol CH_4(g)则需 O_2(g) 4 mol，同时还有 N_2(g) $4 \times (0.79/0.21)$ mol = 15.05 mol，这是始态时各物质的量。1 mol CH_4(g) 完全燃烧后，则生成 CO_2(g) 1 mol，H_2O(g) 2 mol，还有过量的 O_2(g) 2 mol 及不参加反应的 N_2(g) 15.05 mol。这是系统末态时各物质的量。始态温度 T_0 = 298.15 K，末态温度 T。过程压力不变，假设途径如下。



恒压燃烧求最高温度。过程等压绝热

$$Q_p = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

ΔH_1 不等于 1 mol $CH_4(g)$在 298.15 K 的标准摩尔燃烧焓。因为在方程式中选择的 H_2O 的状态不是液态水(H_2O,l)而是水蒸气(H_2O,g)，这样做的目的是为了在假设途径的第二步骤时 $H_2O(g)$的相态不再改变而便于计算。

可以采用两种方法求 ΔH_1，一是利用方程式中各物质的标准摩尔生成焓。在 298.15 K：

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = -\Delta_f H_m^{\ominus}(CH_4,g) + \Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g) + 2\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g)$$

查附录九，有 $\Delta_f H_m^{\ominus}(CH_4,g) = -74.81\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g) = -393.509\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g) = -241.818\ kJ\cdot mol^{-1}$。

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus} &= \{-(-74.81) + (-393.509) + 2\times(-241.818)\}kJ\cdot mol^{-1} \\ &= -802.335\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

反应进度变 $\Delta\xi = 1$ mol，故

$$\Delta H_1 = \Delta\xi\Delta_r H_m^{\ominus} = 802.335\ kJ$$

另一方法是应用 $CH_4(g)$的标准摩尔燃烧焓及 $H_2O(l)$的摩尔蒸发焓，查附录，$CH_4(g)$的 $\Delta_c H_m^{\ominus} = -890.31\ kJ\cdot mol^{-1}$，而 H_2O 在 25 ℃时 $\Delta_{vap}H_m^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g) - \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l)$。查附录 $\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g) = -241.818\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l) = -285.830\ kJ\cdot mol^{-1}$，于是得

$$\Delta_{vap}H_m = \{-241.818 - (-285.830)\}kJ\cdot mol^{-1} = 44.012\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus} &= \Delta_c H_m^{\ominus}(CH_4,g) + 2\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(H_2O) \\ &= (-890.31 + 2\times 44.012)kJ\cdot mol^{-1} = -802.286\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

可以得

$$\Delta H_1 = \Delta\xi \times \Delta_r H_m^{\ominus} = -802.286\ kJ$$

现在要把 ΔH_2 表示成温度的函数。因燃烧的最高温度很高，各物质的摩尔定压热容是温度的函数，若将附录八中 $CO_2(g)$、$H_2O(g)$、$O_2(g)$、$N_2(g)$的摩尔定压热容 $C_{p,m} = a + bT + cT^2$ 代入

$$\begin{aligned}\Delta H_2 = \int_{T_0}^{T} \{&n(CO_2,g)C_{p,m}(CO_2,g) + n(H_2O,g)C_{p,m}(H_2O,g) \\ &+ n(O_2,g)C_{p,m}(O_2,g) + n(N_2,g)C_{p,m}(N_2,g)\}dT\end{aligned}$$

则将得到一个 T 的二次方程,采用平均热容的方法解该方程。

先估算一下最高温度。由附录九得 25 ℃ $C_{p,m}(CO_2,g)=37.11\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$, $C_{p,m}(H_2O,g)=33.577\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$, $C_{p,m}(O_2,g)=29.355\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$, $C_{p,m}(N_2,g)=29.125\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,得产物的定压热容为

$$\begin{aligned}C_p &= \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)\\ &=1\ mol\times 37.11\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}+2\ mol\times 33.577\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\\ &\quad +2\ mol\times 29.355\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}+15.05\ mol\times 29.125\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\\ &=601.3\ J\cdot K^{-1}\end{aligned}$$

因
$$\Delta H_2=\bar{C}_p\times(T-T_0)$$

暂认为 $\bar{C}_p=C_p$,由 $\Delta H_2=-\Delta H_1$,得末态温度约为

$$\begin{aligned}T &= -\Delta H_1/C_p+T_0=802335\ J/601.3\ J\cdot K^{-1}+298.15\ K\\ &\approx 1632\ K\end{aligned}$$

但因温度升高气体的热容加大,故实际最高温度应低于 1632 K,大致为 1500 K。然后利用各物质摩尔定压热容 $C_{p,m}$随 T 的函数关系求各气体在 298 ~ 1500 K 范围的平均摩尔定压热容①,所应用的公式为

$$\bar{C}_{p,m}(B)=\int_{T_0}^{T} C_{p,m}(B)dT/(T-T_0)$$

求得 298～1500 K 各物质的平均摩尔定压热容为 $\bar{C}_{p,m}(CO_2,g)=51.51\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$, $\bar{C}_{p,m}(H_2O,g)=40.31\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$, $\bar{C}_{p,m}(O_2,g)=33.14\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$, $\bar{C}_{p,m}(N_2,g)=32.03\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。得 298～1500 K 范围内产物平均定压热容为

$$\begin{aligned}\bar{C}_p &= \sum \nu_B \bar{C}_{p,m}(B)=(1\times 51.51+2\times 40.31+2\times 33.14+15.05\times 32.03)J\cdot K^{-1}\\ &=680.46\ J\cdot K^{-1}\end{aligned}$$

最后由 $\bar{C}_p\times(T-T_0)=-\Delta H_1$ 得所求最高温度为

$$\begin{aligned}T &= -\Delta H_1/\bar{C}_p+T_0\\ &=802.34\times 10^3 J/680.46\ J\cdot K^{-1}+298.15\ K\\ &=1477\ K\end{aligned}$$

§2.11　节流膨胀与焦耳－汤姆逊效应

一定量理想气体的热力学能 U,焓 H 只是温度 T 的函数,在恒温下,气体的体积 V,压力 p 变化时,U,H 值不变。反之,若理想气体的 U,H 不变,V 和

① 可以从数据手册中查到常见气体在室温至某一温度范围内的平均摩尔定压热容值。

p 改变时，温度 T 也不应改变。

焦耳(Joule J)和汤姆逊(Thomson W)的实验证明，真实气体的 H 不只是 T 的函数，还是 p 的函数。因而真实气体的 U 也不只是 T 的函数，还是 V 的函数。

1. 焦耳－汤姆逊实验

焦耳－汤姆逊实验如图 2.11.1 所示。

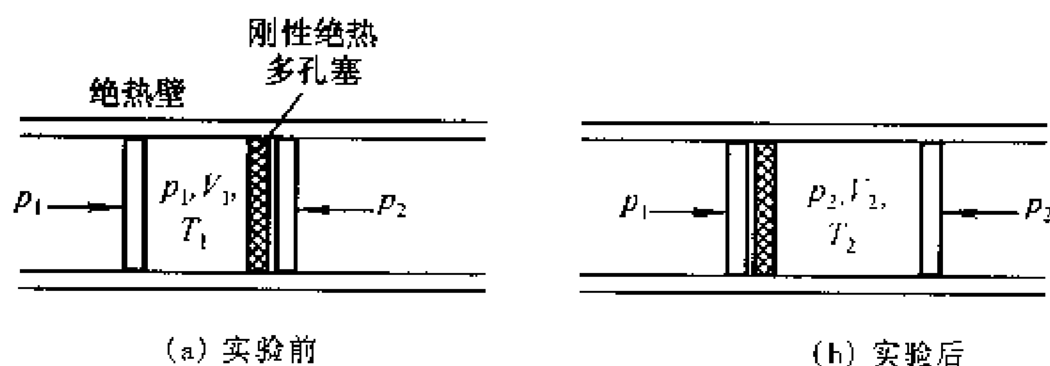


图 2.11.1 焦耳－汤姆逊实验示意图

在一绝热圆筒的两端各有一绝热活塞。实验气体封闭于两活塞之间。圆筒中有一刚性绝热多孔塞。左、右活塞外各维持恒定的压力 $p_1,p_2,p_1>p_2$，用温度计测量多孔塞左、右两侧的温度 T_1,T_2。实验前气体位于多孔塞的左侧，如图 2.11.1(a)所示；由于左侧压力大，气体就要通过多孔塞向右侧膨胀，实验后气体位于多孔塞的右侧，如图 2.11.1(b)所示。整个实验为一定量状态为 p_1,V_1,T_1 的气体变为状态为 p_2,V_2,T_2 的气体。

这种在绝热条件下，气体始末态压力分别保持恒定条件下的膨胀过程，称为**节流膨胀过程**。

生产中稳定流动的气体在流过阻碍后压力突然减小而膨胀的过程，即可认为属于节流膨胀。

焦耳－汤姆逊实验表明：室温常压下的多数气体，经节流膨胀后温度下降，产生**致冷效应**，而氢、氦等少数气体经节流膨胀后温度升高，产生**致热效应**。实验还发现，各种气体在压力足够低时经节流膨胀后，温度基本不变。

2. 节流膨胀的热力学特征及焦耳－汤姆逊系数

节流膨胀过程绝热，$Q=0$。气体在左侧压力 p_1 下的体积变化为$(0-V_1)$，在右侧压力 p_2 下的体积变化为(V_2-0)。故整个过程的体积功为

$$\begin{aligned}W&=-p_2(V_2-0)-p_1(0-V_1)\\&=-p_2V_2+p_1V_1\end{aligned}$$

根据热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$，以 U_1，U_2 分别代表始末态气体的热力学能。则

$$U_2 - U_1 = -p_2 V_2 + p_1 V_1$$

得
$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

即
$$H_2 = H_1 \tag{2.11.1}$$

由上式可知，节流膨胀为恒焓过程。

真实气体经过恒焓的节流膨胀过程后温度发生变化，表明真实气体的焓不只是温度的函数，还是压力的函数，即 $H = f(T, p)$。同时也可以说明真实气体的热力学能也不只是温度的函数，还是体积的函数 $U = f(T, V)$。

气体节流膨胀后的致冷能力或致热能力反映在温差与压力差之比。因此，针对一定状态 T，p 下的某真实气体而言，定义

$$\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H \tag{2.11.2}$$

并称之为**焦耳－汤姆逊系数**，或**节流膨胀系数**。确定的真实气体 μ_{J-T} 是 T，p 的函数。μ_{J-T} 的单位为 $K \cdot Pa^{-1}$。

由于膨胀过程 $dp < 0$。故当 $\mu_{J-T} > 0$ 时，$dT < 0$，表明节流膨胀后致冷；当 $\mu_{J-T} < 0$ 时，$dT > 0$，表明节流膨胀后致热；而当 $\mu_{J-T} = 0$ 时，$dT = 0$，即节流膨胀后，温度不变。理想气体因焓只是温度的函数，在任何状态下节流膨胀时均有 $\mu_{J-T} = 0$。

表 2.11.1 列出几种气体在 0 ℃，100 kPa 下的 μ_{J-T} 值。

表 2.11.1　几种气体在 0 ℃，100 kPa 下的 μ_{J-T}

气体	He	Ar	N_2	CO	CO_2	空气
$10^6 \mu_{J-T}/K \cdot Pa^{-1}$	−0.62	4.31	2.67	2.95	12.90	2.75

*3. 焦耳－汤姆逊系数正负号的热力学分析

真实气体的摩尔焓 H_m 是温度 T，压力 p 的函数，即 $H_m = f(T, p)$，对其求全微分

$$dH_m = (\partial H_m / \partial T)_p dT + (\partial H_m / \partial p)_T dp$$

节流膨胀过程 $dH_m = 0$，于是有

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H_m / \partial p)_T}{(\partial H_m / \partial T)_p}$$

将 $H_m = U_m + pV_m$ 代入上式，并且 $(\partial H_m/\partial T)_p = C_{p,m}$，得

$$\mu_{J-T} = -\frac{(\partial U_m/\partial p)_T + \{\partial(pV_m)/\partial p\}_T}{C_{p,m}} \tag{2.11.3}$$

上式中的 $C_{p,m}>0$，所以 μ_{J-T} 的正负号即由 $(\partial U_m/\partial p)_T$ 与 $\{\partial(pV_m)/\partial p\}_T$ 两项和确定。

在一般温度、压力条件下，真实气体分子间相互吸引，在恒温下使气体压力减小，要克服分子间的吸引力，故气体的摩尔热力学能要增大，即 $(\partial U_m/\partial p)_T<0$。至于式(2.11.3)分子中第二项 $\{\partial(pV_m)/\partial p\}_T$ 则与真实气体的 T，p 有关。这可从气体的 pV_m-p 恒温线上看出。如图 2.11.2，对于 0 ℃ 的 H_2，因 pV_m 随 p 上升，$\{\partial(pV_m)/\partial p\}_T>0$，并且有 $(\partial U_m/\partial p)_T+\{\partial(pV_m)/\partial p\}_T>0$，即 $\mu_{J-T}<0$，故 0 ℃ 的 H_2 经节流膨胀后温度升高，即致热。而 0 ℃ 的 CH_4 则不同，随着 p 的增大，$\{\partial(pV_m)/\partial p\}_T$ 值由较大的负值逐渐增大，经过零后变为正值，并且 $(\partial U_m/\partial p)_T+\{\partial(pV_m)/\partial p\}_T$ 也由负值经过零后变为正值[①]，因而 μ_{J-T} 由正经过零后变为负。即 0 ℃ 的 CH_4 经过节流膨胀后，随着压力的增大，先后会出现致冷、温度不变、致热的不同情况。所以，为使气体经节流膨胀达到致冷的目的，应根据真实气体的特性选择合适的温度、压力条件。

真实气体的 pV_m-p 恒温线随温度的变化见图 1.4.1，所以不同气体在不同的温度时 $\mu_{J-T}=0$ 所对应的压力也不同。把 $T-p$ 图中 $\mu_{J-T}=0$ 的点称为转换点，转换点的连线称为**转换曲线**。图 2.11.3 绘出了空气的转换曲线。图中标出致冷区($\mu_{J-T}>0$)及致热区($\mu_{J-T}<0$)。

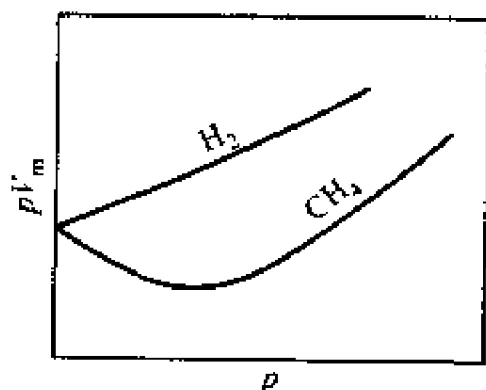


图 2.11.2　0℃ 下 H_2 和 CH_4 的 pV_m-p 恒温线示意图

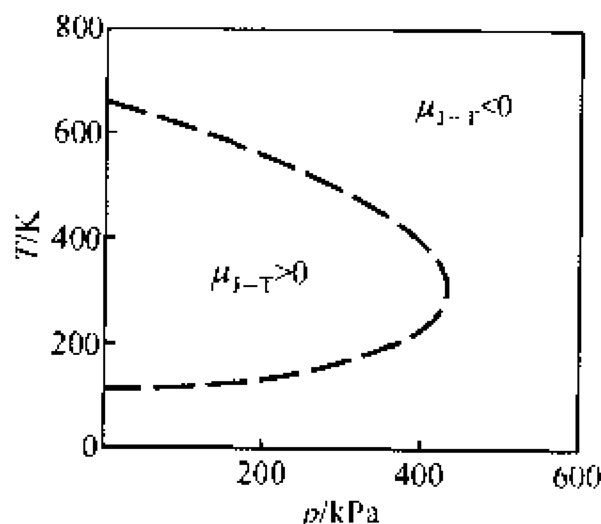


图 2.11.3　空气的转换曲线

① 当然，并非 $\{\partial(pV_m)/\partial p\}_T=0$ 时 $(\partial U_m/\partial p)_T+\{\partial(pV_m)/\partial p\}_T=0$。

* §2.12 稳流过程的热力学第一定律及其应用

许多化工生产是连续进行的，物质连续流入设备，也从设备中连续流出。在流动过程中物质的性质连续发生变化。以图2.12.1中的一段流程为例，选取与物质流动方向垂直的两截面 *1* 和 *2*，研究物质于始态条件下通过截面 *1* 进入系统，改变性质后在末态条件下通过截面 *2* 流出。

以截面 *1*，*2* 为边界，边界内管道及设备中的物质为系统，与系统直接联系的其它物质为环境，则环境应包括进入截面 *1* 以前的物质、流出截面 *2* 以后的物质、与系统交换热和功的介质等等。显然，这类系统应当是热力学中的开放系统，它与环境之间不仅有热、功的交换，而且有物质的交换。

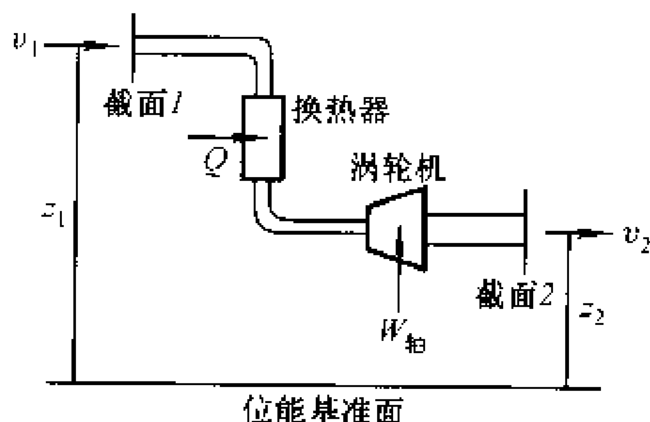


图 2.12.1 稳流过程

上述流动系统内，在流动方向的各不同截面上，系统的状态可以不同。它达到稳定状况时，各截面上物质的性质应有完全确定的数值，它们不再随时间而改变，称为**稳流过程**。

1. 稳流过程热力学第一定律的数学式

稳流过程中，若有质量 m 的物质通过截面*1* 进入系统，在同一时间间隔内必有质量 m 的物质流出截面*2* 而离开系统。因已定义截面 *1*，*2* 间所有各点物质的状态不变，为稳流系统，所以，在以质量 m 的物质为计算基准时，稳流系统的各种能量变化仅为进出系统的质量 m 的物质的能量变化，以及在同一时间间隔内它与环境交换的功和热。

以 v 代表系统的流速，z 代表相对于某一水平基准面的高度。质量为 m 的物质在截面*1* 处的状态为 p_1, V_1, T_1, v_1, z_1，在截面*2* 处的状态为 p_2, V_2, T_2, v_2, z_2。

质量为 m 的物质由截面*1* 处至截面 2 处的能量变化 $\Delta E = E_2 - E_1$ 由三部分组成：物质性质由 p_1, V_1, T_1 变至 p_2, V_2, T_2 引起的热力学能变 $U_2 - U_1$；物质因流速从 v_1 变至 v_2 时整体动能变 $\frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2 = \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2)$；物质因位高从 z_1 变至 z_2 时整体势能变 $mgz_2 - mgz_1 = mg(z_2 - z_1)$。

所以质量为 m 的物质从截面1 至截面2 时总能变为：

$$\Delta E = (U_2 - U_1) + \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2) + mg(z_2 - z_1) \qquad (2.12.1)$$

此总能量差来自于它与环境交换的热 Q 和功 W。在系统中不发生电化学反应的情况下，流动系统中系统与环境交换的功一般有轴功及流动功两类。

轴功 $W_{轴}$ 是质量为 m 的物质通过图2.12.1中的涡轮机，或者如泵、压缩机等的轴与环境交换的机械功。

流动功是质量为 m 的物质受截面1 以外的环境推送进入系统的功与系统推动截面2 以外的环境流出系统的功之和，这本质上仍是机械功。在截面 1 处的流动功为 p_1V_1，在截面 2 处的流动功为 $-p_2V_2$，即总的流动功为 $-p_2V_2+p_1V_1$。

因此，在由截面1 至截面2 间质量为 m 的物质与环境交换的总能量为

$$\Delta E = Q + W_{轴} - p_2V_2 + p_1V_1 \qquad (2.12.2)$$

因式(2.12.1)与式(2.12.2)相等，故有

$$U_2 - U_1 + \frac{1}{2}m(v_2^2 - v_1^2) + mg(z_2 - z_1) = Q + W_{轴} - p_2V_2 + p_1V_1$$

经整理得

$$\Delta H + \frac{1}{2}m\Delta(v^2) + mg\Delta z = Q + W_{轴} \qquad (2.12.3a)$$

此即稳流过程的热力学第一定律数学式。

将此式除以物质的质量 m，得

$$\Delta h + \frac{1}{2}\Delta(v^2) + g\Delta z = q + w_{轴} \qquad (2.12.3b)$$

式中 $\Delta h = \Delta H/m$ 是系统的质量焓(比焓)变，$\frac{1}{2}\Delta(v^2)$ 为质量动能变，$g\Delta z$ 为质量势能变，$q = Q/m$，$w_{轴} = W_{轴}/m$ 分别为系统与环境交换的质量热和质量轴功。式(2.12.3a)中每一项的单位均为 J，式(2.12.3b)中每一项的单位均为 $J \cdot kg^{-1}$。式(2.12.3b)是常用的公式。

2. 稳流过程热力学第一定律应用举例

(1) 轴功为零时热的计算　以图 2.12.2 催化反应器中的系统为例。反应气体于 p_1, T_1 状态下由截面1 进入，进行热交换后于 p_2, T_2 状态下从截面2 流出。载热体作为环境用以和系统交换热量。

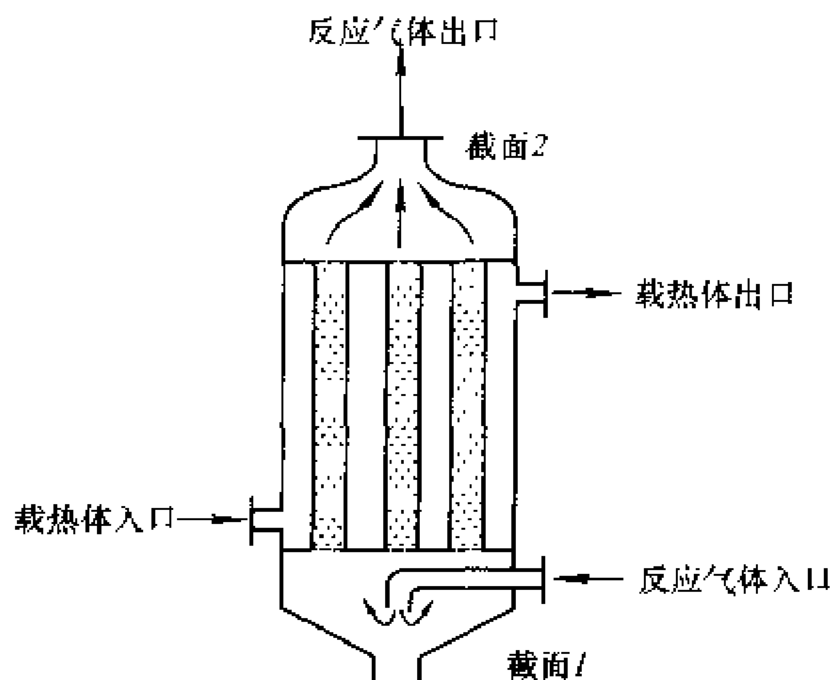


图 2.12.2 催化反应器示意图

因 $w_{轴}=0$，v_2 与 v_1 差别一般不很大，$\Delta(v^2)\approx0$，在反应器不特别高时，$g\Delta z$ 相对于 Δh 可以忽略的情况下，由式(2.12.3b)可得

$$q=\Delta h$$

由上推导可知，在此稳流过程中的质量热已与系统的质量焓变相等，并不再需要恒压条件。因 Δh 是系统由 p_1，T_1 变至 p_2，T_2 时状态函数的变化，故可用封闭系统中介绍的有关方法计算。

(2) 绝热过程轴功的计算　在稳流情况下，当 $q=0$，以及 $\Delta(v^2)$ 和 $g\Delta z$ 可以忽略时，由式(2.12.3b)得

$$w_{轴}=\Delta h$$

造成稳流绝热过程轴功的计算式与封闭系统绝热过程功的计算式差别的原因，是由于稳流情况下物质进、出系统还存在着流动功的缘故。

(3) 在节流膨胀过程的应用　图 2.11.1 所示的节流膨胀过程，因过程中 $W_{轴}=0$，$Q=0$，$\Delta z=0$，再不考虑系统整体的动能，即不考虑 $\frac{1}{2}m\Delta(v^2)$ 项，由式(2.12.3a)可知 $\Delta H=0$。因此，节流膨胀过程可认为是稳流过程的一个特例。

习　题

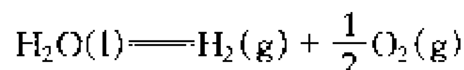
2.1 1 mol 理想气体在恒定压力下温度升高 1℃，求过程中系统与环境交换的功。

答：-8.314 J

2.2　1 mol 水蒸气(H_2O,g)在 100℃,101.325 kPa 下全部凝结成液态水。求过程的功。假设:相对于水蒸气的体积,液态水的体积可以忽略不计。

答:3.102 kJ

2.3　在 25 ℃及恒定压力下,电解 1 mol 水(H_2O,l),求过程的体积功。



$$H_2O(l) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

答: −3.718 kJ

2.4　系统由相同的始态经过不同途径达到相同的末态。若途径 a 的 $Q_a = 2.078$ kJ, $W_a = -4.157$ kJ;而途径 b 的 $Q_b = -0.692$ kJ。求 W_b。

答: −1.387 kJ

2.5　始态为 25 ℃,200 kPa 的 5 mol 某理想气体,经 a,b 两不同途径到达相同的末态。途径 a 先经绝热膨胀到 −28.57 ℃,100 kPa,步骤的功 $W_a = -5.57$ kJ;再恒容加热到压力 200 kPa 的末态,步骤的热 $Q_a = 25.42$ kJ。途径 b 为恒压加热过程。求途径 b 的 W_b 及 Q_b。

答: $W_b = -7.940$ kJ; $Q_b = 27.79$ kJ

2.6　4 mol 某理想气体,温度升高 20℃,求 $\Delta H - \Delta U$ 的值。

答:665.1 J

2.7　已知水在 25 ℃的密度 $\rho = 997.04\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$。求 1 mol 水($H_2O$,l)在 25℃下:

(1) 压力从 100 kPa 增加至 200 kPa 时的 ΔH;

(2) 压力从 100 kPa 增加至 1 MPa 时的 ΔH。

假设水的密度不随压力改变,在此压力范围内水的摩尔热力学能近似认为与压力无关。

答:(1) 1.8 J;(2) 16.2 J

2.8　某理想气体 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$。今有该气体 5 mol 在恒容下温度升高 50 ℃。求过程的 W,Q,ΔU 和 ΔH。

答: $W = 0$; $Q = \Delta U = 3.118$ kJ; $\Delta H = 5.196$ kJ

2.9　某理想气体 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$。今有该气体 5 mol 在恒压下温度降低 50 ℃。求过程的 W,Q,ΔU 和 ΔH。

答: $W = 2.079$ kJ; $Q = \Delta H = -7.275$ kJ; $\Delta U = -5.196$ kJ

2.10　2 mol 某理想气体,$C_{p,m} = \frac{7}{2}R$。由始态 100 kPa,50 dm^3,先恒容加热使压力升高至 200 kPa,再恒压冷却使体积缩小至 25 dm^3。求整个过程的 W,Q,ΔU 和 ΔH。

答: $W = 5.00$ kJ; $Q = -5.00$ kJ; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$

2.11　4 mol 某理想气体,$C_{p,m} = \frac{5}{2}R$。由始态 100 kPa,100 dm^3,先恒压加热使体积增大到 150 dm^3,再恒容加热使压力增大到 150 kPa,求过程的 W,Q,ΔU 和 ΔH。

答: $W = -5.00$ kJ; $Q = 23.75$ kJ; $\Delta U = 18.75$ kJ; $\Delta H = 31.25$ kJ

2.12　已知 CO_2(g)的

$$C_{p,m} = \{26.75 + 42.258 \times 10^{-3}(T/K) - 14.25 \times 10^{-6}(T/K)^2\}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

求:

(1) 300 K 至 800 K 间 $CO_2(g)$的 $\bar{C}_{p,m}$；

(2) 1 kg 常压下的 $CO_2(g)$从 300 K 恒压加热到 800 K 时所需的 Q。

答:(1) 45.4 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$;(2) 516 kJ

***2.13** 已知 20 ℃液态乙醇(C_2H_5OH,l)的体膨胀系数 $\alpha_V=1.12\times10^{-3}\ K^{-1}$,等温压缩率 $\kappa_T=1.11\times10^{-9}\ Pa^{-1}$,密度 $\rho=0.7893\ g\cdot cm^{-3}$,摩尔定压热容 $C_{p,m}=114.30\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。求 20 ℃,液态乙醇的 $C_{V,m}$。

答:94.96 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

***2.14** 容积为 27 m^3 的绝热容器中有一小加热器件,器壁上有一小孔与 100 kPa 的大气相通,以维持容器内空气的压力恒定。今利用加热器件使容器内的空气由 0℃ 加热至 20 ℃,问需供给容器内的空气多少热量。已知空气的 $C_{V,m}=20.4\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

假设空气为理想气体,加热过程中容器内空气的温度均匀。

答:$Q=659$ kJ

2.15 容积为 0.1 m^3 的恒容密闭容器中有一绝热隔板,其两侧分别为 0℃,4 mol 的 Ar(g)及 150 ℃,2 mol 的 Cu(s)。现将隔板撤掉,整个系统达到热平衡,求末态温度 t 及过程的 ΔH。

已知:Ar(g)和 Cu(s)的摩尔定压热容 $C_{p,m}$分别为 20.786 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$及 24.435 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,且假设均不随温度而变。

答:$t=74.23$℃;$\Delta H=2.47$ kJ

2.16 水煤气发生炉出口的水煤气的温度是 1100 ℃,其中 CO(g)和 $H_2(g)$的摩尔分数均为 0.5。若每小时有 300 kg 的水煤气由 1100℃ 冷却到 100℃,并用所回收的热来加热水,使水温由 25℃ 升高到 75℃。求每小时生产热水的质量。

CO(g)和 $H_2(g)$的摩尔定压热容 $C_{p,m}$与温度的函数关系查本书附录,水(H_2O,l)的比定压热容 $c_p=4.184\ J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$。

答: $m(H_2O,l)=2.99\times10^3$ kg

2.17 今有温度分别为 80 ℃,40 ℃和 10 ℃的三种不同的固体物质 A,B 和 C。若在与环境绝热的条件下,等质量的 A 与 B 接触,热平衡后系统的温度为 57℃;等质量的 A 与 C 接触,热平衡后系统的温度为 36 ℃。问将等质量的 B 与 C 接触,达平衡后系统的温度应为多少?假设各物质的比定压热容均不随温度变化。

答: 23.33℃

2.18 单原子理想气体 A 与双原子理想气体 B 的混合物共 5 mol,摩尔分数 $y_B=0.4$,始态温度 $T_1=400$ K,压力 $p_1=200$ kPa。今该混合气体绝热反抗恒外压 $p=100$ kPa 膨胀到平衡态。求末态温度 T_2 及过程的 $W,\Delta U,\Delta H$。

答: $T_2=331.03$ K; $W=\Delta U=-5.448$ kJ;$\Delta H=-8.315$ kJ

2.19 在一带活塞的绝热容器中有一绝热隔板,隔板的两侧分别为 2 mol,0℃ 的单原子理想气体 A 及 5 mol,100℃ 的双原子理想气体 B,两气体的压力均为 100 kPa。活塞外的压力维持 100 kPa 不变。

今将容器内的绝热隔板撤去,使两种气体混合达到平衡态。求末态的温度 T 及过程的 $W,\Delta U$。

答：$T=350.93\ K$；$W=\Delta U=-369.5\ J$

*2.20　在一带活塞的绝热容器中有一固定的绝热隔板，隔板靠活塞一侧为 2 mol，0 ℃ 的单原子理想气体 A，压力与恒定的环境压力相等；隔板的另一侧为 6 mol，100 ℃ 的双原子理想气体 B，其体积恒定。

今将绝热隔板的绝热层去掉使之变成导热隔板，求系统达平衡时的 T 及过程的 W，ΔU，ΔH。

答：$T=348.15\ K$；$W=\Delta U=-1.247\ kJ$；$\Delta H=-1.247\ kJ$

2.21　求 1 mol $N_2(g)$ 在 300 K 恒温下从 2 dm^3 可逆膨胀到 40 dm^3 时的体积功 W_r。

（1）假设 $N_2(g)$ 为理想气体；

（2）假设 $N_2(g)$ 为范德华气体，其范德华常数见附录。

答：（1）-7.472 kJ；（2）-7.452 kJ

2.22　某双原子理想气体 1 mol 从始态 350 K，200 kPa 经过如下四个不同过程达到各自的平衡态，求各过程的功 W。

（1）恒温可逆膨胀到 50 kPa；

（2）恒温反抗 50 kPa 恒外压不可逆膨胀；

（3）绝热可逆膨胀到 50 kPa；

（4）绝热反抗 50 kPa 恒外压不可逆膨胀。

答：（1）-4.034 kJ；（2）-2.183 kJ；

（3）-2.379 kJ；（4）-1.559 kJ

2.23　5 mol 双原子理想气体从始态 300 K，200 kPa，先恒温可逆膨胀到压力为 50 kPa，再绝热可逆压缩到末态压力 200 kPa。求末态温度 T 及整个过程的 Q，W，ΔU 及 ΔH。

答：$T=445.80\ K$；$Q=17.29\ kJ$；$W=-2.14\ kJ$；$\Delta U=15.15\ kJ$；$\Delta H=21.21\ kJ$

2.24　求证在理想气体 $p-V$ 图上任一点处，绝热可逆线的斜率的绝对值大于恒温可逆线的斜率的绝对值。

*2.25　一水平放置的绝热恒容的圆筒中装有无摩擦的绝热理想活塞，活塞左、右两侧分别为 50 dm^3 的单原子理想气体 A 和 50 dm^3 的双原子理想气体 B。两气体均为 0℃，100 kPa。A 气体内部有一体积和热容均可忽略的电热丝。

现在经过通电缓慢加热左侧气体 A，使推动活塞压缩右侧气体 B 到最终压力增至 200 kPa。求：

（1）气体 B 的末态温度 T_B；

（2）气体 B 得到的功 W_B；

（3）气体 A 的末态温度 T_A；

（4）气体 A 从电热丝得到的热 Q_A。

答：（1）332.97 K；（2）2.738 kJ

（3）758.21 K；（4）16.056 kJ

*2.26　在带活塞的绝热容器中有 4.25 mol 的某固态物质 A 及 5 mol 某单原子理想气体 B，物质 A 的 $C_{p,m}=24.454\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。始态温度 $T_1=400\ K$，压力 $p_1=200\ kPa$。

今以气体 B 为系统，求经可逆膨胀到 $p_2=50\ kPa$ 时，系统的 T_2 及过程的 Q，W，ΔU，

ΔH。

答：$T_2=303.14$ K；$Q=10.07$ kJ；$W=-16.11$ kJ；
$\Delta U=-6.04$ kJ；$\Delta H=-10.07$ kJ

2.27 已知水(H_2O,l)在100℃的饱和蒸气压 $p^*=101.325$ kPa，在此温度、压力下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m=40.668$ kJ·mol^{-1}。求在100℃，101.325 kPa下使1 kg水蒸气全部凝结成液体水时的 Q，W，ΔU 及 ΔH。设水蒸气适用理想气体状态方程式。

答：$Q=\Delta H=-2257$ kJ；$W=172.2$ kJ；$\Delta U=-2085$ kJ

2.28 已知100 kPa下冰的熔点为0℃，此时冰的比熔化焓 $\Delta_{fus}h=333.3$ J·g^{-1}。水的平均比定压热容 $c_p=4.184$ J·g^{-1}·K^{-1}。求在绝热容器内向1 kg 50℃的水中投入0.1 kg 0℃的冰后，系统末态的温度。计算时不考虑容器的热容。

答：38.21℃

2.29 已知100 kPa下冰的熔点为0℃，此时冰的比熔化焓 $\Delta_{fus}h=333.3$ J·g^{-1}。水和冰的平均比定压热容 $\bar{c}_p$ 分别为4.184 J·g^{-1}·K^{-1}及2.000 J·g^{-1}·K^{-1}。今在绝热容器内向1 kg 50℃的水中投入0.8 kg温度−20℃的冰。求：

(1) 末态的温度；

(2) 末态水和冰的质量。

答：(1) 0℃；(2) m(水)$=1.532$ kg；m(冰)$=0.268$ kg

2.30 蒸气锅炉中连续不断地注入20℃的水，将其加热并蒸发成180℃，饱和蒸气压为1.003 MPa的水蒸气。求每生产1 kg水蒸气所需要的热量。

已知：水(H_2O,l)在100℃的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m=40.668$ kJ·mol^{-1}，水的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}=75.32$ J·mol^{-1}·K^{-1}，水蒸气(H_2O,g)的摩尔定压热容与温度的函数关系见附录。

答：2.746 MJ

2.31 100 kPa下，冰(H_2O,s)的熔点为0℃。在此条件下冰的摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_m=6.012$ kJ·mol^{-1}。

已知在−10～0℃范围内过冷水(H_2O,l)和冰的摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(H_2O,l)=76.28$ J·mol^{-1}·K^{-1}和 $C_{p,m}(H_2O,s)=37.20$ J·mol^{-1}·K^{-1}。求在常压及−10℃下过冷水结冰的摩尔凝固焓。

答：−5.621 kJ·mol^{-1}

2.32 已知水(H_2O,l)在100℃的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m=40.668$ kJ·mol^{-1}，水和水蒸气在25～100℃间的平均摩尔定压热容分别为 $\bar{C}_{p,m}(H_2O,l)=75.75$ J·mol^{-1}·K^{-1}和 $C_{p,m}(H_2O,g)=33.76$ J·mol^{-1}·K^{-1}。求在25℃时水的摩尔蒸发焓。

答：43.82 kJ·mol^{-1}

2.33 25℃下，密闭恒容的容器中有10 g固体萘 $C_{10}H_8$(s)在过量的 O_2(g)中完全燃烧成 CO_2(g)和 H_2O(l)。过程放热401.727 kJ。求：

(1) $C_{10}H_8(s)+12O_2(g)=\!=\!=10CO_2(g)+4H_2O(l)$的反应进度；

(2) $C_{10}H_8$(s)的 $\Delta_cU_m^{\ominus}$；

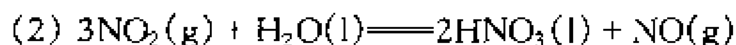
(3) $C_{10}H_8$(s)的 $\Delta_cH_m^{\ominus}$。

答：(1) 78.019 mmol；(2) −5149.1 kJ·mol^{-1}；(3) −5154.1 kJ·mol^{-1}

2.34 应用附录中有关物质在25℃的标准摩尔生成焓的数据，计算下列反应在25 ℃时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r U_m^\ominus$。



(1) $4NH_3(g) + 5O_2(g) = 4NO(g) + 6H_2O(g)$



(2) $3NO_2(g) + H_2O(l) = 2HNO_3(l) + NO(g)$



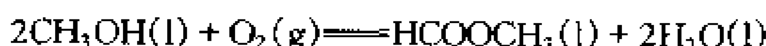
(3) $Fe_2O_3(s) + 3C(\text{石墨}) = 2Fe(s) + 3CO(g)$

答：(1) $\Delta_r H_m^\ominus = -905.47\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r U_m^\ominus = -907.95\ kJ\cdot mol^{-1}$；

(2) $\Delta_r H_m^\ominus = -71.66\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r U_m^\ominus = -66.70\ kJ\cdot mol^{-1}$；

(3) $\Delta_r H_m^\ominus = 492.63\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r U_m^\ominus = 485.19\ kJ\cdot mol^{-1}$

2.35 应用附录中有关物质的热化学数据，计算25 ℃时反应



$$2CH_3OH(l) + O_2(g) = HCOOCH_3(l) + 2H_2O(l)$$

的标准摩尔反应焓，要求：

(1) 应用25℃的标准摩尔生成焓数据；$\Delta_f H_m^\ominus(HCOOCH_3, l) = -379.07\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(2) 应用25℃的标准摩尔燃烧焓数据。

答：(1) $-473.41\ kJ\cdot mol^{-1}$；(2) $-473.52\ kJ\cdot mol^{-1}$

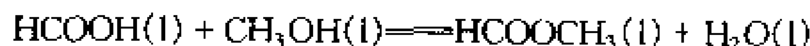
2.36 (1) 写出同一温度下，一定聚集状态分子式为 C_nH_{2n} 的物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与其 $\Delta_c H_m^\ominus$ 之间的关系式；

(2) 若25 ℃下，环丙烷 $CH_2{-}CH_2{-}CH_2$（环）(g)的 $\Delta_c H_m^\ominus = -2091.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，求该温度下气态环丙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus$。

答：(1) $\Delta_f H_m^\ominus + \Delta_c H_m^\ominus = n\{\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g) + \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l)\}$；

(2) $\Delta_f H_m^\ominus = 53.48\ kJ\cdot mol^{-1}$

2.37 已知25℃甲酸甲酯($HCOOCH_3$, l)的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 为 $-979.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，甲酸($HCOOH$, l)、甲醇(CH_3OH, l)、水(H_2O, l)及二氧化碳(CO_2, g)的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-424.72\ kJ\cdot mol^{-1}$，$-238.66\ kJ\cdot mol^{-1}$，$-285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$ 及 $-393.509\ kJ\cdot mol^{-1}$。应用这些数据求25℃时下列反应的标准摩尔反应焓。



$$HCOOH(l) + CH_3OH(l) = HCOOCH_3(l) + H_2O(l)$$

答：$-1.628\ kJ\cdot mol^{-1}$

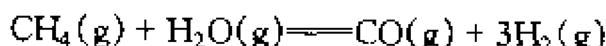
2.38 已知 $CH_3COOH(g)$，$CH_4(g)$ 和 $CO_2(g)$ 的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}$ 分别为 $52.3\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$37.7\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ 和 $31.4\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。试由附录中各化合物的标准摩尔生成焓计算1000K时下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$。



$$CH_3COOH(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$$

答：$-24.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

2.39 对于化学反应



$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$$

应用附录中各种物质在25℃时标准摩尔生成焓数据及摩尔定压热容与温度的函数关系式：

(1) 将 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示成温度的函数关系式；

(2) 求该反应在1000K时的 $\Delta_r H_m^\ominus$。

答：(1) $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \{189982 + 63.867(T/K) - 34.6310\times 10^{-3}(T/K)^2$

$+5.9535\times10^{-6}(T/K)^3$ J·mol^{-1};

(2) 225.17 kJ·mol^{-1}

2.40 甲烷与过量50%的空气混合,为使恒压燃烧的最高温度能达到2000℃,求燃烧前混合气体应预热到多少摄氏度。

物质的标准摩尔生成焓数据见附录。空气组成按 $y(O_2,g)=0.21$, $y(N_2,g)=0.79$ 计算。各物质的平均摩尔定压热容 $C_{p,m}$/J·mol^{-1}·K^{-1}分别为:$CH_4(g)$,75.31;$O_2(g)$,33.47;$N_2(g)$,33.47;$CO_2(g)$,54.39;$H_2O(g)$,41.84

答:535.4℃

2.41 氢气与过量50%的空气混合物置于密闭恒容的容器中,始态温度25℃,压力100 kPa。将氢气点燃,反应瞬间完成后,求系统所能达到的最高温度和最大压力。

空气组成按 $y(O_2,g)=0.21$, $y(N_2,g)=0.79$ 计算。水蒸气的标准摩尔生成焓见附录。各气体的平均摩尔定容热容 $C_{V,m}$/J·mol^{-1}·K^{-1}分别为:$O_2(g)$,25.1;$N_2(g)$,25.1;$H_2O(g)$,37.66。假设气体适用理想气体状态方程。

答:$t=2122$℃,$p=725$ kPa

***2.42** 容积恒定的带有二通活塞的真空容器置于压力恒定、温度 T_0 的大气中。现将二通活塞打开,使大气迅速进入并充满容器,达到容器内外压力相等。求证进入容器后大气的温度 $T=\gamma T_0$。γ 为大气的热容比。推导时不考虑容器的热容,大气按一种气体对待。

提示:全部进入容器的气体为系统,系统得到流动功。

第三章　热力学第二定律

热力学第一定律反映了过程的能量守恒,但不违背热力学第一定律的过程并非都能自动进行。若从状态 1 到状态 2 能自动进行,则在同样条件下,从状态 2 到状态 1 却不能自动进行。也就是从某一状态到另一状态存在着自动进行的方向问题,热力学第二定律讲的就是过程的方向和限度。

本章在热力学第二定律的基础上,推导出一个重要的状态函数——熵,并且得出熵判据。熵判据表明隔离系统中任何可能发生的过程的方向和限度。

在熵判据的基础上,当系统发生恒温恒容且非体积功为零,或恒温恒压且非体积功为零的条件下,又得出系统发生自发过程的判据,即亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据,同时引入两个新的状态函数:亥姆霍兹函数和吉布斯函数。

在综合热力学第一定律和热力学第二定律之后,推导出热力学能、焓、亥姆霍兹函数和吉布斯函数这四个状态函数随平衡系统状态变化的热力学基本方程。

除了应用热力学基本方程进行某些计算外,还将由它推导出纯物质两相平衡时温度与压力间关系的克拉佩龙方程,及液体饱和蒸气压随温度变化的克劳修斯－克拉佩龙方程。

本章最后由基本方程得出麦克斯韦关系式等重要公式,介绍如何推导、证明热力学关系式。

因此,本章要求在深入理解熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数这三个状态函数的前提下,掌握封闭系统发生 pVT 变化、相变化和化学变化这三类过程的熵变、亥姆霍兹函数变和吉布斯函数变的计算,并会使用判据;正确应用克劳修斯－克拉佩龙方程。其次要理解热力学基本方程及其应用。

§3.1　卡诺循环

热力学系统是由大量的原子、分子等微粒构成的。这些微粒进行着不同的运动和相互作用,使得系统处于不同能量形式的宏观状态。因此系统状态的变化必然伴随着微粒运动和相互作用形式的变化,亦即能量形式的变化。具体地讲,物质的变化过程是与热和功的相互转换密切相关的。

功可以全部转化为热，而热转化为功则有着一定的限制。正是这种热功转换的限制，使得物质状态的变化存在着一定的方向和限度。热力学第二定律就是通过热功转换的限制来研究过程进行的方向和限度。

下面介绍热功转换的理论模型，即著名的**卡诺**(Carnot S)**循环**。

把通过工质从高温热源吸热、向低温热源放热并对环境作功的循环操作的机器称为**热机**。热机是将热转化为功的机器，其能流图如图 3.1.1 所示。

将在一次循环中，热机对环境所作的功 $-W$ 与其从高温热源吸收的热 Q_1 之比称为**热机效率**，其符号为 η：

$$\eta = -W/Q_1 \tag{3.1.1}$$

其量纲为 1。工作于同一高温热源和同一低温热源之间的不同热机，其热机效率不同，但应以可逆热机的热机效率为最大。

蒸汽机发明并用于生产后，人们竞相研究如何提高热机效率。1824 年卡诺发现：热机在最理想的情况下，也不能把从高温热源吸收的热全部转化为功，即热机效率存在着极限。

卡诺设想了一理想的热机，以气缸中的理想气体为工质，经过如图 3.1.2 所示的四个可逆步骤构成一个循环，推导出可逆热机效率与高温热源及低温热源温度间的关系。

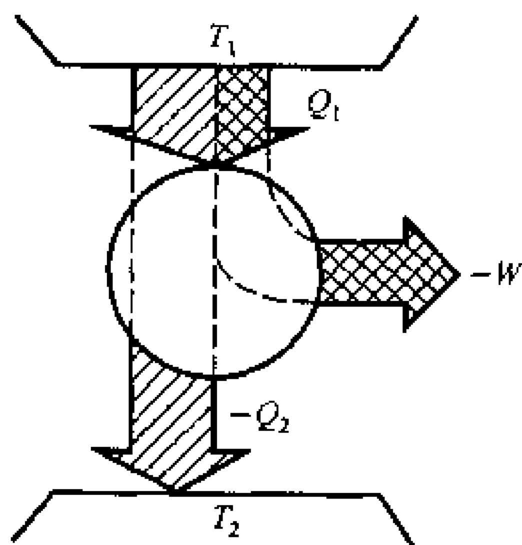


图 3.1.1　热机的能流图

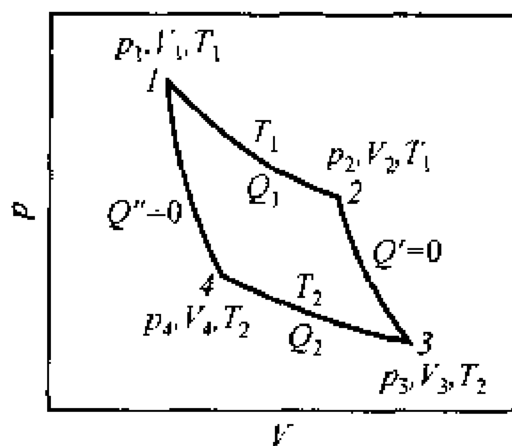


图 3.1.2　卡诺循环

(1) 恒温可逆膨胀　物质的量为 n 的理想气体，在高温热源 T_1 下从状态 1 (T_1, p_1, V_1) 恒温可逆膨胀到状态 2 (T_1, p_2, V_2)，系统从高温热源吸热并对外作功：

$$Q_1 = -W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = nRT_1\ln(V_2/V_1) \tag{3.1.2}$$

(2) 绝热可逆膨胀　系统从状态 2 绝热可逆膨胀降温到低温热源 T_2 下的状态 3(T_2, p_3, V_3)。系统靠降低热力学能而对外作功。

$$Q' = 0 \qquad W' = \Delta U' = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

(3) 恒温可逆压缩　系统在低温热源 T_2 下从状态 3 恒温可逆压缩到状态 4(T_2, p_4, V_4),系统得功并向低温热源放热。

$$Q_2 = -W_2 = \int_{V_3}^{V_4} p\mathrm{d}V = nRT_2\ln(V_4/V_3) \tag{3.1.3a}$$

(4) 绝热可逆压缩　系统从状态 4 绝热可逆压缩升温回到状态 1。系统得到功使其热力学能增加。

$$Q'' = 0 \qquad W'' = \Delta U'' = nC_{V,m}(T_1 - T_2)$$

在这四个状态中,状态 1 和 4 在一条绝热线上,状态 2 和 3 在另一条绝热线上。将理想气体绝热可逆过程方程式(2.6.5a)应用于这两条绝热线,有

$$(T_2/T_1)^{C_{V,m}}(V_4/V_1)^R = 1$$

及
$$(T_2/T_1)^{C_{V,m}}(V_3/V_2)^R = 1$$

故
$$V_3/V_2 = V_4/V_1$$

即
$$V_3/V_4 = V_2/V_1$$

代入式(3.1.3a)得

$$Q_2 = -W_2 = -nRT_2\ln(V_2/V_1) \tag{3.1.3b}$$

对于循环过程 $\Delta U = 0$,则卡诺循环过程系统对环境所作的功为

$$-W = Q = Q_1 + Q_2$$

根据热机效率的定义式,再将式(3.1.2),式(3.1.3b)代入,于是得出卡诺循环的热机效率为

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{3.1.4}$$

可见卡诺循环的热机效率只取决于高、低温热源的温度。低温热源和高温热源温度之比越小,热机效率越高。若低温热源温度相同,高温热源的温度越高,从高温热源传出同样热量对环境所作的功越多,这说明温度越高,热的品质越高。

由式(3.1.4)还可以整理出

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0 \tag{3.1.5}$$

此式表明卡诺循环的热温商之和等于零。

因卡诺循环是可逆循环，每一步骤均是可逆的。式中 T_1，T_2 为两热源的温度，也是第 1 步和第 3 步中系统的温度，Q_1，Q_2 是相应步骤的可逆热。此式是导出熵的依据，具有重要意义。

卡诺循环是可逆循环，因可逆过程系统对环境作最大功，故卡诺热机的热机效率最大。一切工作于同样高温热源和同样低温热源间的其它可逆热机，均有与卡诺热机相同的热机效率，而一切不可逆热机的热效效率均要小于卡诺热机的热机效率。见§3.3.

§3.2　热力学第二定律

和热力学第一定律一样，热力学第二定律也是人类经验的总结，它的正确性不能用数学逻辑来证明，但由它出发推演出的各种结论，无一与实验事实相违背，因而其正确性是毋庸置疑的。

必须指出，热力学第二定律关于指定条件下某过程不能发生的结论是十分肯定的，而某过程可能发生的结论虽然同样十分肯定，但只是指出有发生的可能性，并不能肯定在某一时刻一定发生。

例如，在常温常压下，水不可能自动地分解成氢气和氧气，但氢与氧的混合气体却能够自动地化合成水。这都是热力学第二定律得出的结论。事实上，氢氧混合气体却可以长时间不发生化学反应，只是在加入催化剂下才能缓慢进行反应，而一个小的火花却可以使适当比例的氢氧混合气爆炸。这是由于可能进行的过程还要受到某种动力学因素的制约，而经典热力学又不涉及到速率问题。因此，不能因为能够进行的过程没有发生而怀疑热力学第二定律的正确性。

1. 自发过程举例

在自然条件下，能够发生的过程，称为**自发过程**。所谓自然条件，是指不需要人为加入功的条件。需要说明的是，若在大气环境的恒压条件下，系统的体积缩小时，它自然得到恒压体积功，但这是维持恒压条件的自然结果，而并非人为加入的功，故仍属自发过程。所谓人为地加入功，是指人为地加入压缩功或电功等非体积功。

今举几个自发过程的例子如下。

(1) 高温物体向低温物体的传热过程　如图 3.2.1，物体 A 的温度为 T_1，物体 B 的温度为 T_2，$T_1 > T_2$。两物体接触后，有热量从物体 A 自动地流向物体 B，直到两物体的温度相等。

相反的过程，热量从 T_2 的物体 B 流向 T_1 的物体 A，使高温物体 A 的温度更高，低温物体 B 的温度更低的过程，不可能自动发生。

（2）高压气体向低压气体的扩散过程　如图 3.2.2，A，B 两球间以二通活塞相隔开，两球中充以同种气体，温度相同，A 球中气体压力为 p_1，B 球中气体压力为 p_2，$p_1 > p_2$。打开活塞使两球连通后，A 球中的气体要自动地扩散到 B 球中，直到两球中的压力相等。

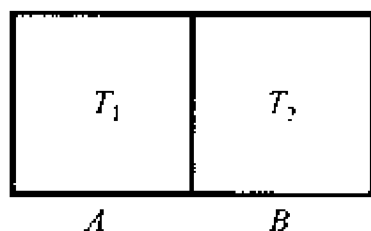


图 3.2.1　传热过程

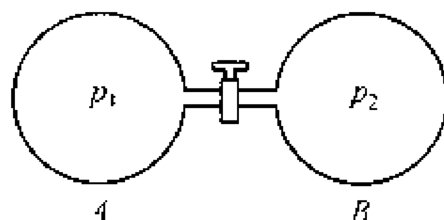


图 3.2.2　气体扩散过程

相反的过程，B 球中的气体流向 A 球中，使 A 球中气体的压力更高、B 球中气体的压力更低的过程，不可能自动发生。

（3）溶质自高浓度向低浓度的扩散过程　如图 3.2.3，A，B 两容器中分别盛有温度相同、浓度为 c_1，c_2 的同种溶液，$c_1 > c_2$。两容器用虹吸管相连通后，溶质会自动地从 A 容器通过虹吸管扩散到 B 容器中，直到两容器中溶质的浓度相等为止。

相反的过程，B 容器中的溶质自动聚集到 A 容器，使 A 容器中溶质的浓度更高，B 容器中溶质的浓度更低的过程，不可能自动发生。

（4）锌与硫酸铜溶液的化学反应　如图 3.2.4，在一定温度下 Zn 可以自动地将 $CuSO_4$ 溶液中的 Cu^{2+} 还原成 Cu，而 Zn 变成 Zn^{2+}。

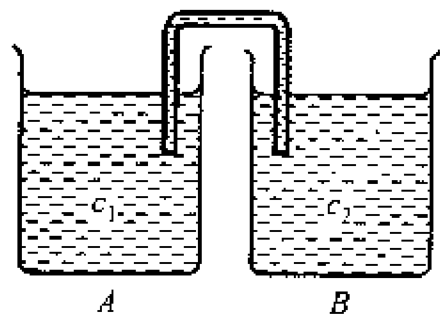


图 3.2.3　溶质的扩散过程

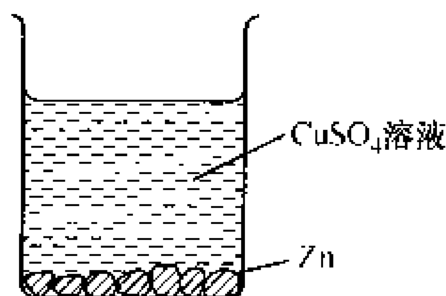


图 3.2.4　Zn 还原 Cu^{2+} 的过程

在同样条件下，相反的过程，即 Cu 与 Zn^{2+} 变成 Cu^{2+} 和 Zn 的过程，却不可能自动发生。

从上面四个例子可以看出，在自然条件下，从某一状态到另一状态能否自发

进行是有方向的。

2. 自发过程逆向进行必须消耗功

虽然在自然条件下自发过程的逆向过程不能自动进行，但并不能说，在其它条件下逆向过程也不能进行。如果对系统作功，就可以使自发过程的逆向过程能够进行。

对上述四个例子，通过冷冻机就可以把热从低温物体转移到高温物体；通过压缩机就可以使气体从低压容器中抽出并注入到高压容器中；将两不同浓度的溶液设计成浓差电池，通过直流电就可使溶质从低浓度溶液转移到高浓度溶液中；而将铜和硫酸铜溶液作为正极、锌和硫酸锌溶液作为负极，通过电解就可以实现 $Cu + Zn^{2+} \longrightarrow Cu^{2+} + Zn$ 这一反应。关于浓差电池和电解池见第七章。

可见要使自发过程的逆过程能够进行，必须环境对系统作功。

3. 自发过程的共同特征

将自发过程的逆过程称为**非自发过程**。在一定条件下，由状态 *1* 到状态 *2* 的过程若为自发过程，则在同样条件下，由状态 *2* 到状态 *1* 的过程则为非自发过程。从上述四例可分析自发过程的共同特征。



非自发过程要能够进行，必须环境对系统作功，过程可逆进行时，过程的功 $W_{r,2\to1}>0$，不可逆进行时，过程的功 $W_{ir,2\to1}>0$（下角标 r 代表可逆，ir 代表不可逆），但可逆进行时环境对系统作的功最小，即 $W_{r,2\to1}<W_{ir,2\to1}$。自发过程也可以设计出其它途径而使系统对环境作功，如传热过程通过热机完成，气体膨胀过程通过反抗环境压力完成，溶质的扩散过程和 $Zn + Cu^{2+} \to Zn^{2+} + Cu$ 的氧化还原过程均通过原电池放电完成。过程可逆进行时 $-W_{r,1\to2}>0$，过程不可逆进行时 $-W_{ir,1\to2}>0$，但可逆进行时系统对环境作的功最大，即 $-W_{r,1\to2}>-W_{ir,1\to2}$。

现在让上述状态 *1* 与状态 *2* 之间的两个过程均可逆地进行。系统由状态 *1* 到状态 *2* 时对环境作可逆功 $-W_{r,1\to2}$，在沿原途径再由状态 *2* 可逆到达状态 *1* 时，系统将得到环境所作的可逆功 $W_{r,2\to1}$。显然 $-W_{r,1\to2}=W_{r,2\to1}$。可见当系统回到原状态时，环境也同时复原。

然而由状态 *1* 到状态 *2* 的自发过程并未作功给环境，而由状态 *2* 到状态 *1*

的逆向过程为非自发过程,不能自发进行。要实现这非自发过程必须要环境对系统作功,$W_{ir,2\to1} > -W_{r,1\to2}$。故此循环过程的结果,系统虽然恢复到了原状态,但环境则消耗了功。按热力学第一定律,环境消耗了的这部分功,等量地变成了环境得到的热,故环境未能恢复到原状态。因此自发过程必为不可逆过程。

由状态 *1* 到状态 *2* 的过程是可以对环境作功的,有作功能力,但自发进行时却未作功,故各类自发过程的一个共同特征就是它的进行造成作功能力的损失。

上面四个自发过程及其逆向过程的体积功均为零。并且以这四个自发过程为例,讨论了自发过程的共同特征。但是若自发过程恒压体积功不为零,无论恒压体积功为负值还是正值,上面的结论仍然是正确的。因为在同样的条件下,自发过程的恒压体积功与其逆向过程的恒压体积功,两者在数值上相等,正负号相反。

4. 热力学第二定律

热力学第二定律是人类长期生产实践和科学实验的总结。在研究热功转换的基础上于 19 世纪中叶提出来的。此定律有很多种说法。各种说法均是等效的。这里只介绍其中的两种。

(1) **克劳修斯**(Clausius, R)**说法**:"不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其它影响。"

也就是说,要想使热从低温物体传到高温物体,环境要付出代价。如用冷冻机实现这一过程时,环境要对系统作功,而相当于这部分功的能量必然以热的形式传到环境。总的结果是环境作出了功而同时得到了热。

克劳修斯说法反映了传热过程的不可逆性。

(2) **开尔文**(Kelvin L, 即 Thomson W.)**说法**:"不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为功而不产生其它影响。"

可以从单一热源吸热作功,如气体恒温膨胀,其后果是气体体积增大。如要使气体回复到原来状态,必然要压缩,这时环境要对系统作功并得到系统放出的热。因此,无法既将单一热源的热转变为功,又不产生其它影响。

开尔文说法表述了功转变为热这一过程的不可逆性。

历史上人们曾幻想制造出一种从单一热源吸热而对外不断作功的机器,并称之为**第二类永动机**。开尔文说法表明:第二类永动机是不可能造成的。

热力学第二定律的每一种说法都是等效的,违反一种必违反另一种;第一种说法正确,第二种也必然正确。例如若克劳修斯说法可违反,即热能自动从低温流向高温,那么就可以从高温吸热,向低温放热而作功,同时低温所得到的热又能自动流回高温,于是低温热源复原,等于只从单一的高温热源吸热作功而无其

它变化，所以违反克劳修斯说法，则必违反开尔文说法

§3.3 熵，熵增原理

§3.1 证明了工作在高温热源和低温热源之间的卡诺热机的热机效率只取决于两热源的温度。本节将在此基础上根据热力学第二定律讨论在两热源间工作的其它可逆热机及不可逆热机的热机效率；由任意可逆循环热温商之和等于零，引出一种重要的状态函数——熵；得出同一始末态之间熵变(可逆热温商)与不可逆过程热温商之间关系的克劳修斯不等式；以及判断隔离系统过程方向性的判据——熵增原理。

1. 卡诺定理

在高低温两个热源间工作的所有热机中，以可逆热机的热机效率为最大。这就是**卡诺定理**。这里所说的可逆热机，指的是卡诺热机。

在证明卡诺定理之前先介绍逆向卡诺循环。由于卡诺循环是可逆循环，所以沿卡诺循环相反方向进行的逆向卡诺循环，也为可逆循环。逆向卡诺循环过程中每一步的热、功，在数值上与正向卡诺循环的相等，正负号相反。

为了证明卡诺定理，这里采用反证法(即归缪法)。假设某不可逆热机的热机效率 η_{ir} 大于卡诺热机的热机效率 η_r。将此不可逆热机与逆向卡诺热机在两热源间联合操作，如图 3.3.1 所示。

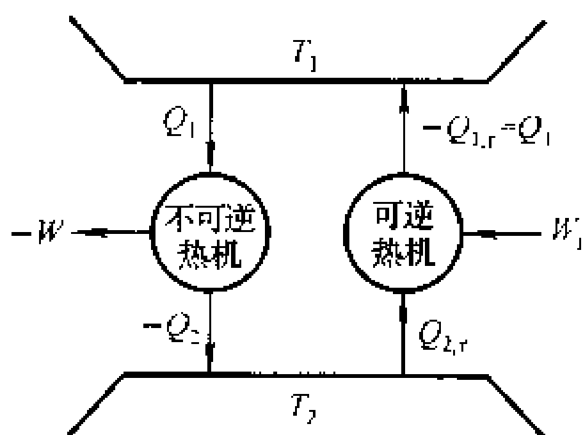


图 3.3.1 卡诺定理的证明

不可逆热机从高温热源 T_1 吸热 $Q_1(Q_1>0)$，向低温热源 T_2 放热 $-Q_2$ $(Q_2<0)$，对环境作功 $-W(W<0)$；逆向卡诺热机从环境得功 $W_r(W_r>0)$，从低温热源 T_2 吸热 $Q_{2,r}(Q_{2,r}>0)$，向高温热源 T_1 放热 $-Q_{1,r}(Q_{1,r}<0)$。

使逆向卡诺热机向高温热源放出的热 $-Q_{1,r}$ 与不可逆热机从高温热源吸收的热 Q_1 相等，$-Q_{1,r}=Q_1$，即 $Q_1+Q_{1,r}=0$，按热机效率定义式：

$$\eta_{ir}=\frac{-W}{Q_1}=\frac{Q_1+Q_2}{Q_1}$$

$$\eta_r=\frac{-W_r}{Q_{1,r}}=\frac{Q_{1,r}+Q_{2,r}}{Q_{1,r}}=\frac{W_r}{-Q_{1,r}}=\frac{-Q_{1,r}-Q_{2,r}}{-Q_{1,r}}$$

现已假设 $\eta_{ir}>\eta_r$ 及使 $Q_1=-Q_{1,r}$，故有

$$-W>W_r \qquad Q_1+Q_2>-Q_{1,r}-Q_{2,r}$$

即

$$Q_2>-Q_{2,r}$$

因此得

$$-(W+W_r)>0 \qquad Q_2+Q_{2,r}>0$$

这说明：如上条件的不可逆热机与逆向卡诺热机联合运行的结果是不可逆热机对环境作的功 $-W$ 大于逆向卡诺热机得自环境的功 W_r，不可逆热机向低温热源放出的热 $-Q_2$ 小于逆向卡诺热机从低温热源吸收的热 $Q_{2,r}$，总的结果是得自单一低温热源的热 $Q_2+Q_{2,r}$ 变成了对环境作的功 $-(W+W_r)$，这违背了热力学第二定律的开尔文说法，显然是不可能的。可见前面对于不可逆热机的热机效率大于卡诺热机的热机效率这一假设是不能成立的，因此证明了卡诺定理。

上述两热机联合运行时，若令逆向卡诺热机从低温热源吸收的热等于不可逆热机释放到低温热源的热，即 $Q_{2,r}=-Q_2$，经推导可以得出总的结果是从单一高温热源吸热而对环境作功。这同样违背了热力学第二定律的开尔文说法。因此，结论只能是 $\eta_{ir}<\eta_r$。

由

$$\eta_r=\frac{Q_{1,r}+Q_{2,r}}{Q_{1,r}}=\frac{T_1-T_2}{T_1}=1-\frac{T_2}{T_1}$$

及 $\eta_{ir}=\dfrac{Q_1+Q_2}{Q_1}=1+\dfrac{Q_2}{Q_1}$　　因 $\eta_{ir}<\eta_r$，有 $\dfrac{Q_2}{Q_1}<-\dfrac{T_2}{T_1}$

即

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}<0 \tag{3.3.1}$$

将此式与式(3.1.5)合并，可表示成

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0\begin{pmatrix}<\text{不可逆循环}\\=\text{可逆循环}\end{pmatrix} \tag{3.3.2a}$$

式中 T_1，T_2 为高、低温热源的温度。可逆时等于系统的温度。

对于无限小的循环为

$$\frac{\delta Q_1}{T_1}+\frac{\delta Q_2}{T_2}\leqslant 0\begin{pmatrix}<\text{不可逆循环}\\=\text{可逆循环}\end{pmatrix} \tag{3.3.2b}$$

对于任意循环，应有

$$\sum(\delta Q/T)\leqslant 0\begin{pmatrix}<\text{不可逆循环}\\=\text{可逆循环}\end{pmatrix} \tag{3.3.3}$$

2. 卡诺定理的推论

根据卡诺定理可以推论：在高温、低温两热源间工作的所有可逆热机，其热

机效率必然相等，与工质及其变化的类型无关。

工质可以是真实气体，也可以是易挥发的液体，除了 pVT 变化外，还可以有相变化如液体的蒸发和气体的凝结，也可以有化学变化如气相化学反应。但是，只要高温热源和低温热源的温度均确定，则工作于此两热源间的热机，无论何种工质，无论何种变化，只要每一步均是可逆的，则所有热机的热机效率均相同。

因为如果两可逆热机的热机效率不等，使两可逆热机联合操作，令热机效率大的可逆热机正向进行，令热机效率小的可逆热机逆向进行，和证明卡诺定理一样，联合操作的结果必然得出从单一热源吸热对环境作功的结论，而违背热力学第二定律的开尔文说法。因此，工作在两热源之间的所有可逆热机的热机效率必然相同。

由此推论可知，前面导出的式(3.3.2)适用于任何工质和任何变化的循环过程。

3．熵

不仅卡诺循环的热温商之和等于零，而且可以证明任意可逆循环的热温商之和均等于零。证明如下。

设有任意可逆循环如图3.3.2中的封闭曲线所示。今以许多绝热可逆线（斜率较大的曲线）和许多恒温可逆线（斜率较小的曲线）将该任意可逆循环分割成许多由两条绝热可逆线和两条恒温可逆线构成的小卡诺循环。两个相邻的小卡诺循环之间的绝热可逆线，都是左侧小卡诺循环的绝热可逆膨胀线和右侧小卡诺循环的绝热可逆压缩线的部分重叠。由于重叠部分相互抵消，使这些小卡诺循环的总和形成了沿着该任意可逆循环曲线的封闭折线。当绝热可逆线和恒温可逆线无限多，因而无限小的卡诺循环无限多时，封闭折线实际上就和任意可逆循环曲线相重合。即折线经历的过程和曲线经历的过程相同。因此，任何一个可逆循环，均可用无限多个无限小的卡诺循环之和代替。

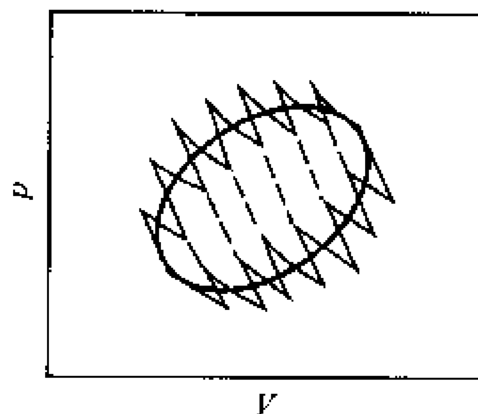


图 3.3.2　任意可逆循环

根据式(3.1.5)，每一个小卡诺循环的热温商之和应等于零。于是有

$$\delta Q_1/T_1+\delta Q_2/T_2=0$$

$$\delta Q_1'/T_1'+\delta Q_2'/T_2'=0$$

$$\delta Q_1''/T_1''+\delta Q_2''/T_2''=0$$

$$\cdots$$

式中,$T_1,T_1',T_1'',\cdots$分别为各小卡诺循环的高温热源的温度;$\delta Q_1,\delta Q_1',\delta Q_1'',\cdots$分别为各小卡诺循环中与高温热源交换的热;$T_2$、$T_2'$,$T_2'',\cdots$分别为各小卡诺循环的低温热源的温度;$\delta Q_2,\delta Q_2',\delta Q_2'',\cdots$分别为各小卡诺循环中与低温热源交换的热。

上面各式相加,得

$$\frac{\delta Q_1}{T_1}+\frac{\delta Q_2}{T_2}+\frac{\delta Q_1'}{T_1'}+\frac{\delta Q_2'}{T_2'}+\frac{\delta Q_1''}{T_1''}+\frac{\delta Q_2''}{T_2''}+\cdots=0$$

即
$$\sum(\delta Q_r/T)=0$$

式中 δQ_r 为小卡诺循环中与温度为 T 的热源交换的热,因过程是可逆的,该热为可逆热,并且 T 也是系统的温度。

在极限情况下,上式可写成

$$\oint(\delta Q_r/T)=0 \tag{3.3.4}$$

此式表明:任意可逆循环的热温商之和为零。

按积分定理,若沿封闭曲线的环积分为零,则所积变量应当是某一函数的全微分。

如图3.3.3,系统由状态 *1* 沿可逆途径 a 到达状态 *2*,再由状态 *2* 沿另一可逆途径 b 回到状态 *1* 构成一可逆循环。根据式(3.3.4):

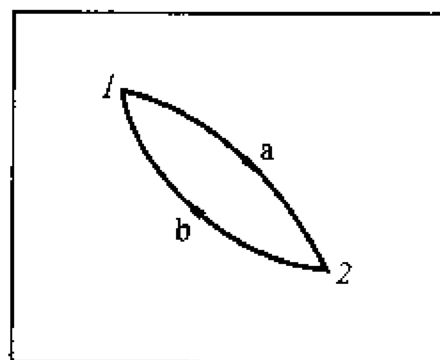


图3.3.3 $\int_1^2(\delta Q_r/T)$ 与途径无关

$$\oint(\delta Q_r/T)=\int_1^2(\delta Q_r/T)_a+\int_2^1(\delta Q_r/T)_b=0$$

得
$$\int_1^2(\delta Q_r/T)_a=-\int_2^1(\delta Q_r/T)_b$$

因途径可逆:
$$\int_2^1(\delta Q_r/T)_b=-\int_1^2(\delta Q_r/T)_b$$

故得
$$\int_1^2(\delta Q_r/T)_a=\int_1^2(\delta Q_r/T)_b \tag{3.3.5}$$

这说明 $\delta Q_r/T$ 的积分值只取决于过程的始、末态而与过程的途径无关,表明它是某一状态函数的全微分。

以 S 代表此状态函数,并称之为**熵**,即

$$\mathrm{d}S\xlongequal{\mathrm{def}}\delta Q_r/T \tag{3.3.6a}$$

此即熵的定义式。式中 δQ_r 为系统与环境交换的可逆热,T 为系统的温度。

从状态 *1* 到状态 *2* 之间的熵变则为

$$\Delta S = \int_1^2 (\delta Q_r / T) \tag{3.3.6b}$$

式(3.3.6b)是计算一过程熵变的基本公式。

熵是状态函数，其单位为 $J \cdot K^{-1}$，是广度量。一定状态下物质的熵与其物质的量之比 $S/n = S_m$，称为**摩尔熵**，单位为 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$；与其质量之比 $S/m = s$，称为**质量熵**，或**比熵**，单位为 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$。一定状态下物质的熵值是不知道的，只能计算一过程的熵变。

4. 熵的物理意义

熵是物质的性质。系统的状态一定，有一定的 p, V, T, U, H 值，也有确定的 S 值。状态发生变化，S 值也要发生变化。

熵是热力学中非常重要的状态函数，对于过程熵变的计算将是本章的重点之一。它的确切物理意义将在第九章讲述。这里只简单地做些说明。

以低温下的晶体恒压加热成高温下的气体为例。因整个过程都在吸热，因而这是熵不断增大的过程。晶体中的分子(原子或离子)按一定方向、距离规则地排列，分子只能在其平衡位置附近振动。在熔化时，分子的能量大到可以克服周围分子对它的引力，而离开原来的平衡位置成为液体。在沸腾时，液体分子完全克服其它分子对它的束缚，成为能在整个空间自由运动的气体。从晶体到液体再到气体的变化，物质分子的有序度连续减小，无序度连续增大。

在一定温度下，气体膨胀过程，可逆热也大于零，也是熵增大过程，无序度也增大。恒温恒压下两种不同气体的混合过程，每种气体压力均减小，是熵增大的过程。气体由纯物质变为混合物，无疑无序度增大。

可见无序度增大的过程是熵增大的过程，因此可以说，熵是量度系统无序度的函数。

5. 克劳修斯不等式

由卡诺定理得出的式(3.3.1)适用于不可逆循环过程。应用这一公式可以得出从同一始态出发分别经过可逆途径和不可逆途径达到同一末态时，两条途径热温商不等的重要关系式。

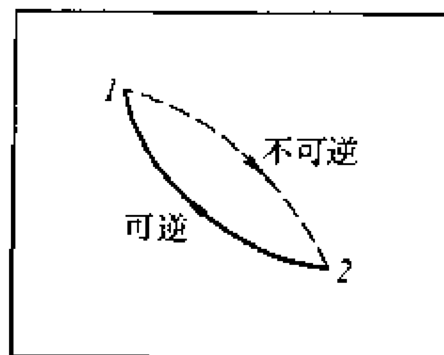


图 3.3.4　可逆途径与不可逆途径

为了比较图 3.3.4 中从状态 *1* 到状态 *2* 不可逆途径与可逆途径的热温商之间的关系，令可逆途径逆向进行，使之与不可逆途径构成循环。在循环中，只要有一步为不可逆时，整个循环即为不

可逆循环。

从状态 *1* 到状态 *2* 经不可逆途径的热温商为$\sum(\delta Q_{ir}/T)$，这里也写作$\int_1^2(\delta Q_{ir}/T)$，从状态 2 到状态 1 经可逆途径的热温商为$\int_2^1(\delta Q_r/T)$。根据式(3.3.3)，对此不可逆循环

$$\int_1^2(\delta Q_{ir}/T)+\int_2^1(\delta Q_r/T)<0$$

对于可逆途径，热温商是状态函数，则

$$\int_2^1(\delta Q_r/T)=-\int_1^2(\delta Q_r/T)$$

故有

$$\int_1^2(\delta Q_r/T)>\int_1^2(\delta Q_{ir}/T) \tag{3.3.7}$$

即同样始末态间，可逆过程的热温商大于不可逆过程的热温商。

根据熵的定义式(3.3.6b)，可逆热温商即熵变，故从状态 *1* 到状态 *2* 的熵变为

$$\Delta S=\int_1^2(\delta Q_r/T)$$

结合式(3.3.7)，可得

$$\Delta S\geqslant\int_1^2(\delta Q/T)\begin{pmatrix}>\text{不可逆}\\=\text{可　逆}\end{pmatrix} \tag{3.3.8a}$$

微分式

$$\mathrm{d}S\geqslant\delta Q/T\quad\begin{pmatrix}>\text{不可逆}\\=\text{可　逆}\end{pmatrix} \tag{3.3.8b}$$

此式称为克劳修斯不等式。

克劳修斯不等式表明：不可逆过程的熵变大于不可逆过程的热温商。因此，要想求算不可逆过程的熵变时，绝不能用该过程的实际热温商计算，而应设计一条可逆途径，求算可逆途径的热温商才是该过程的熵变。

6. 熵判据——熵增原理

由克劳修斯不等式即式(3.3.8)可以得出结论：在绝热情况下，系统发生不可逆过程时，其熵值增大；系统发生可逆过程时，其熵值不变；不可能发生熵值减小的过程。**此即熵增原理。**

若系统与环境之间不绝热，系统可以发生熵减小的过程。但将系统与环境

合在一起形成一个隔离系统时，隔离系统与其外界当然是绝热的。因此，作为隔离系统，则只能发生熵增过程，而不可能发生熵减的过程。因此，熵增原理可表示为

$$\Delta S_{iso}=\Delta S_{sys}+\Delta S_{amb}\geqslant 0\begin{pmatrix}>\text{不可逆}\\=\text{可　逆}\end{pmatrix} \tag{3.3.9a}$$

或

$$dS_{iso}=dS_{sys}+dS_{amb}\geqslant 0\begin{pmatrix}>\text{不可逆}\\=\text{可　逆}\end{pmatrix} \tag{3.3.9b}$$

式中下角标 iso，sys，amb 分别代表隔离系统、系统及环境。

熵增原理是判断隔离系统内部发生一过程时，该过程可逆与否的依据，故式(3.3.9)又称为**熵判据**。

作为热源与功源的环境，通常是由大量的不发生相变化和化学变化的物质所构成。它处于热力学平衡态。当环境与系统间交换了一定量的热和功之后，其温度、压力只发生了极其微小的变化，甚至可以看作不变，因而认为环境内部不存在着不可逆变化，所以，通过熵判据即可判断系统进行的过程可逆与否。

§3.4 单纯 pVT 变化熵变的计算

熵是状态函数。对于给定始态的任一过程必须先确定达到的末态，然后由熵的定义式出发，按 $\Delta S=\int_1^2 \delta Q_r/T$ 计算由始态 1 到末态 2 的熵变。

应当注意式中 $\delta Q_r/T$ 为可逆热温商。当过程不可逆进行时，根据克劳修斯不等式，绝不能用过程的实际热温商代入，而应假设任一可逆途径，用此途径的可逆热温商代入计算。

物质 pVT 变化过程，可区分为变温过程及气体膨胀压缩过程。无相变化和化学变化的单纯变温过程，就是单纯地加热或冷却的传热过程。可逆传热过程正如§2.6 所述，要求系统与环境的温差无限小。然而对于系统，由于恒容变温、恒压变温过程的热已经分别等于热力学能变和焓变，故这两种过程的热只取决于始末态而与加热过程可逆与否无关。可直接将过程热代入式(3.3.6b)即可求得这两种过程的熵变。

1. 环境熵变的计算

若环境由处于热力学平衡态的不发生相变化和化学变化的物质所构成，其质量为 m，质量热容为 c，温度为 T_{amb}。

由 $\delta Q_{amb}=mc\,dT$，当环境吸收到系统放出的热量 $-Q_{sys}=Q_{amb}$后，环境的

温度由 T_{amb} 变到 T'_{amb}，假设环境的质量热容 c 不随温度变化，由

$$Q_{amb} = mc(T'_{amb} - T_{amb})$$

可解得环境末态温度为

$$T'_{amb} = T_{amb} + Q_{amb}/mc$$

将 $\delta Q_{amb} = mc\mathrm{d}T$ 代入熵变的定义式，环境的熵变为

$$\mathrm{d}S_{amb} = mc\mathrm{d}T/T$$

积分后，将 $T'_{amb} = T_{amb} + Q_{amb}/mc$ 代入积分式，得

$$\Delta S_{amb} = \int_{T_{amb}}^{T'_{amb}} mc\mathrm{d}T/T = mc\ln\frac{T'_{amb}}{T_{amb}}$$
$$= mc\ln[1 + (Q_{amb}/mcT_{amb})]$$

当相对于 Q_{amb}，m 很大时，$\ln[1 + (Q_{amb}/mcT_{amb})] \approx Q_{amb}/mcT_{amb}$，得到

$$\Delta S_{amb} = Q_{amb}/T_{amb} = -Q_{sys}/T_{amb} \tag{3.4.1}$$

这就是环境熵变的计算式。式中 Q_{sys} 为系统得自环境的实际热。此式表明，环境的熵变等于环境吸收的热与环境热力学温度之比。

通过上面的讨论可知，当环境是由大量不发生相变化和化学变化的物质构成时，在与系统交换了一定量的热以后，环境的状态发生了极其微小的变化，单位质量环境的熵变很小，但是环境的量很大，故环境的熵变有着确定的值。

2. 凝聚态物质变温过程熵变的计算

在§2.4 已讨论了凝聚态物质变温过程热的计算公式为 $\delta Q = \mathrm{d}H = nC_{p,m}\mathrm{d}T$，此式对恒压过程是准确的，在变温过程中只要压力改变不大，亦可近似适用。因此，凝聚态物质变温过程熵变的计算式通常可表示为

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}\mathrm{d}T}{T} \tag{3.4.2}$$

式中 $C_{p,m}$ 为 T 的函数。同样，此式对恒压过程是准确的，对压力改变不大的变温过程亦可近似适用。

严格地讲，物质的熵是温度、压力的函数，$S = S(T, p)$。可以证明

$$\mathrm{d}S = \frac{nC_{p,m}}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \tag{3.4.3}$$

对于凝聚态物质，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 很小，在压力改变不大时，$\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$ 相对于 $\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T$ 可以忽略，因而成为式(3.4.2)。

3. 气体恒容变温、恒压变温过程熵变的计算

气态物质恒容变温和恒压变温过程的热不同，故两过程熵变的计算式也不同。

恒容过程：由 $\delta Q_V = \mathrm{d}U = nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$ 得

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T} \tag{3.4.4}$$

恒压过程：由 $\delta Q_p = \mathrm{d}H = nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$ 得

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T} \tag{3.4.5}$$

两式中的 $C_{V,\mathrm{m}}$，$C_{p,\mathrm{m}}$均应是温度的函数。

例 3.4.1 在容积为 200 dm^3 的绝热容器中有始态为 0℃，100 kPa 的氩气 Ar(g) 及 100℃ 的铜 Cu(s) 500 g。求达到平衡态时的 T、p 及过程的 ΔH、ΔS。

已知 Ar(g) 和 Cu(s) 的摩尔定压热容分别为 20.786 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$ 及 24.435 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，且均不随温度而变，Ar(g) 适用于理想气体状态方程。

解：过程绝热恒容，$Q_V = \Delta U = 0$，末态温度为 T_2，由

$$\Delta U(\mathrm{Ar}) = \int_{T_1(\mathrm{Ar})}^{T_2} n(\mathrm{Ar})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar})\mathrm{d}T = n(\mathrm{Ar})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar})[T_2 - T_1(\mathrm{Ar})]^{①}$$

$$\Delta U(\mathrm{Cu}) \approx \Delta H = \int_{T_1(\mathrm{Cu})}^{T_2} n(\mathrm{Cu})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu})\mathrm{d}T = n(\mathrm{Cu})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu})[T_2 - T_1(\mathrm{Cu})]$$

有 $$n(\mathrm{Ar})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar})[T_2 - T_1(\mathrm{Ar})] + n(\mathrm{Cu})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu})[T_2 - T_1(\mathrm{Cu})] = 0$$

得末态温度为

$$T_2 = \frac{n(\mathrm{Ar})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar})T_1(\mathrm{Ar}) + n(\mathrm{Cu})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu})T_1(\mathrm{Cu})}{n(\mathrm{Ar})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar}) + n(\mathrm{Cu})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu})}$$

将

① 本例题中因 Ar(g)，Cu(s) 的聚集状态均未改变，故均省去状态标注 g，s，将 Ar(g)，Cu(s) 写作 Ar，Cu。

$$n(\mathrm{Ar})=\frac{p_1V}{RT_1(\mathrm{Ar})}=\frac{100\ \mathrm{kPa}\times200\ \mathrm{dm}^3}{8.315\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times273.15\ \mathrm{K}}=8.806\ \mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{Cu})=m(\mathrm{Cu})/M(\mathrm{Cu})=500\ \mathrm{g}/63.546\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}=7.868\ \mathrm{mol}$$

$$C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar})=C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar})-R=(20.786-8.315)\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=12.471\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

及题给 $C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu})=24.435\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，$T_1(\mathrm{Ar})=273.15\ \mathrm{K}$，$T_1(\mathrm{Cu})=373.15\ \mathrm{K}$ 代入，求得

$$T_2=\left(\frac{8.806\times12.471\times273.15+7.868\times24.435\times373.15}{8.806\times12.471+7.868\times24.435}\right)\mathrm{K}$$

$$=336.79\ \mathrm{K}$$

系统恒容，过程中可以认为 Ar(g)的体积未变，故

$$p_2=\frac{T}{T_1(\mathrm{Ar})}p_1=\frac{336.79}{273.15}\times100\ \mathrm{kPa}=123.30\ \mathrm{kPa}$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=\Delta(pV)=V\Delta p$$

$$=V\{p_2-p_1(\mathrm{Ar})\}=200\times(123.30-100)\ \mathrm{J}=4.66\ \mathrm{kJ}$$

或

$$\Delta H=\Delta(pV)=n(\mathrm{Ar})R\{T_2-T_1(\mathrm{Ar})\}$$

$$=8.806\ \mathrm{mol}\times8.315\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(336.79-273.15)\ \mathrm{K}=4.66\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta S(\mathrm{Ar})=\int_{T_1(\mathrm{Ar})}^{T_2}\frac{n(\mathrm{Ar})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar})\mathrm{d}T}{T}=n(\mathrm{Ar})C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{Ar})\ln\frac{T_2}{T_1(\mathrm{Ar})}$$

$$=8.806\ \mathrm{mol}\times12.471\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\ln\frac{336.79}{273.15}=23.00\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S(\mathrm{Cu})=\int_{T_1(\mathrm{Cu})}^{T_2}\frac{n(\mathrm{Cu})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu})\mathrm{d}T}{T}=n(\mathrm{Cu})C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{Cu})\ln\frac{T_2}{T_1(\mathrm{Cu})}$$

$$=7.868\ \mathrm{mol}\times24.435\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\ln\frac{336.79}{373.15}=-19.71\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S=\Delta S(\mathrm{Ar})+\Delta S(\mathrm{Cu})=(23.00-19.71)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=3.29\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

此过程绝热，$\Delta S>0$，故过程不可逆。

注意此例题中系统恒容，Cu(s)的体积变化极小，Ar(g)可以认为恒容，系统压力增大。计算 Cu(s)的热力学能变和熵变时，均不能按真正的恒容过程计算，而是按近似恒压过程计算。

4. 理想气体 pVT 变化过程熵变的计算

这里所说的理想气体是指符合 $pV=nRT$，$C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=R$ 及 $C_{p,\mathrm{m}}$不随压力及温度变化的气体。在这种情况下，理想气体从始态 p_1、V_1，T_1 变到末态 p_2，V_2，T_2 的 ΔS 有着简单的关系式。

理想气体 pVT 变化过程可分为恒容变温过程、恒压变温过程、恒温膨胀压缩过程，以及 pVT 同时变化的过程。

将气体恒容变温、恒压变温过程熵变的计算式即式(3.4.4)，式(3.4.5)应用于理想气体，因假设理想气体 $C_{V,\mathrm{m}}$，$C_{p,\mathrm{m}}$均不随温度变化，故得

$$\Delta S=nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}\qquad（理想气体恒容）\qquad(3.4.6)$$

$$\Delta S = nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} \qquad (\text{理想气体恒压}) \tag{3.4.7}$$

对理想气体恒温过程，因 $\Delta U=0$，$Q=-W$，由恒温可逆体积功公式即式(2.6.2)可知，可逆热

$$Q_r = -W_r = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

现温度未变，故过程的熵变 $\Delta S = Q_r/T$，得

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{3.4.8a}$$

及

$$\Delta S = -nR\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{3.4.8b}$$

若求理想气体由始态 p_1,V_1,T_1 变化至末态 p_2,V_2,T_2 时的 ΔS，可以如图 3.4.1 假设可逆途径计算。图中曲线为 T_2 恒温线，气体的物质的量为 n。

例如，从始态 p_1,V_1,T_1 出发，先沿途径 a 的步骤 a_1 恒容冷却至 $p_a\left(=\frac{T_2}{T_1}p_1\right),V_1,T_2$，再经步骤 a_2 恒温可逆压缩至末态 p_2,V_2,T_2；或先沿途径 b 的步骤 b_1 从始态恒压冷却至 $p_1,V_b\left(=\frac{T_2}{T_1}V_1\right),T_2$，再经步骤 b_2 恒温可逆膨胀至末态；还可以从始态先沿途径 c 的步骤 c_1 恒容冷却至 $p_2,V_1,T_c(T_c=p_2/p_1T_1)$，再经步骤 c_2 恒压冷却至末态。

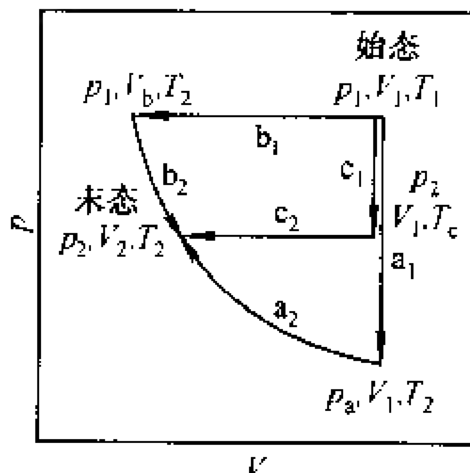


图 3.4.1 理想气体 pVT 变化可逆途径举例

对于上述三个可逆途径的每一步骤，选用式(3.4.6)～式(3.4.8)中的适当公式，即可求得理想气体 pVT 变化过程始末态间的熵变。当然在上述始末态间还可以设计出许多不同的可逆途径，但求得的过程熵变是相同的。

然而对于理想气体，从热力学第一定律给出的可逆热与 pVT 变化的关系式，可以推导出过程熵变的普遍公式，而不必设计可逆途径。

理想气体 pVT 可逆变化，$\delta W'=0$，可逆热为

$$\delta Q_r = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V$$

将其代入熵变的定义式(3.3.6a)，得

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p\mathrm{d}V}{T} = \frac{nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T} + \frac{nR\mathrm{d}V}{V}$$

积分 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T}{T} + \int_{V_1}^{V_2}\frac{nR\mathrm{d}V}{V}$ 得

$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{3.4.9}$$

将 $\dfrac{V_2}{V_1} = \dfrac{T_2}{T_1} \div \dfrac{p_2}{p_1}$ 代入，整理得

$$\Delta S = nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{3.4.10}$$

将 $\dfrac{T_2}{T_1} = \dfrac{p_2}{p_1}\dfrac{V_2}{V_1}$ 代入上两式，整理可得

$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{p_2}{p_1} + nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{3.4.11}$$

这三个公式是计算理想气体 pVT 变化过程熵变的通式。

图 3.4.1 曾给出了假设的可逆途径，对途径 a，b，c 选用式(3.4.6)至式(3.4.8)中的适当公式，即可分别得到式(3.4.9)至式(3.4.11)。

由这三个公式还可得出理想气体恒容过程($V_2 = V_1$)、恒压过程($p_2 = p_1$)和恒温过程($T_2 = T_1$)熵变的计算式即式(3.4.6)至式(3.4.8)。

这三个公式还适用于理想气体混合物及其中的任一组分。对组成不变的混合物来说，$C_{p,\mathrm{m}}$，$C_{V,\mathrm{m}}$ 均为混合气体的摩尔热容，见式(2.4.19)及式(2.4.20)。如前所述，因理想气体分子间无相互作用，每一种气体的状态不会因有其它组分气体的存在而受到影响。故混合气体中每一种气体的熵变按该气体单独存在时状态变化的熵变计算。但应当注意，对于混合物中任一组分来说公式中的 p 则为该组分的分压力。

最后再说明一下，这三个公式与理想气体绝热可逆过程方程式即式(2.6.3a)，式(2.6.4a)，式(2.6.5a)有着密切关系。因绝热可逆过程为恒熵过程，令式(3.4.9)至式(3.4.11)分别等于零，即可得到理想气体绝热可逆过程方程。

例 3.4.2　始态为 0℃，100 kPa 的 2 mol 单原子理想气体 B 与 150℃，100 kPa 的 5 mol 双原子理想气体 C，在恒压 100 kPa 下绝热混合达到平衡态，求过程的 W、ΔU 及 ΔS。

解：先根据题给条件恒压绝热 $Q_p = \Delta H = 0$，及理想气体的焓只是温度的函数，求出末态温度 T_2。已知：$n_\mathrm{B} = 2$ mol，$T_1(\mathrm{B}) = 273.15$ K，$C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B}) = 2.5\ R$，$n_\mathrm{C} = 5$ mol，$T_1(\mathrm{C}) = 423.15$ K，$C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{C}) = 3.5\ R$。

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_\mathrm{B} + \Delta H_\mathrm{C}\\ &= n_\mathrm{B}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B})\{T_2 - T_1(\mathrm{B})\} + n_\mathrm{C}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{C})\{T_2 - T_1(\mathrm{C})\} = 0\end{aligned}$$

求得

$$\begin{aligned}T_2 &= \frac{n_\mathrm{B}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B})T_1(\mathrm{B}) + n_\mathrm{C}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{C})T_1(\mathrm{C})}{n_\mathrm{B}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B}) + n_\mathrm{C}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{C})}\\ &= \left(\frac{2\times2.5\times273.15 + 5\times3.5\times423.15}{2\times2.5 + 5\times3.5}\right)\ \mathrm{K} = 389.82\ \mathrm{K}\end{aligned}$$

$$W = \Delta U = n_B C_{V,m}(B)\{T_2 - T_1(B)\} + n_C C_{V,m}(C)\{T_2 - T_1(C)\}$$
$$= \{2\times 1.5\times 8.315\times(389.82-273.15) + 5\times 2.5\times 8.315\times(389.82-423.15)\}\ \text{J}$$
$$= -554\ \text{J}$$

或
$$\Delta U = W = -p\Delta V = -\Delta(pV)$$
$$= -[(n_B + n_C)RT_2 - \{n_B RT_1(B) + n_C RT_1(C)\}]$$
$$= -[(2+5)\times 8.315\times 389.82 - (2\times 8.315\times 273.15 + 5\times 8.315\times 423.15)]\ \text{J}$$
$$= -555\ \text{J}$$

最后由始末态两种气体的温度及压力(或分压)按式(3.4.10)求 ΔS。末态分压 $p_2(B) = \{n_B/(n_B + n_C)\}p = 28.57\ \text{kPa}$，$p_2(C) = p - p_2(B) = (100 - 28.57)\text{kPa} = 71.43\ \text{kPa}$。

$$\Delta S_B = n_B C_{p,m}(B)\ln\frac{T_2}{T_1(B)} - n_B R\ln\frac{p_2(B)}{p_1(B)}$$
$$= \left\{2\times 2.5\times 8.315\ln\left(\frac{389.82}{273.15}\right) - 2\times 8.315\ln\left(\frac{28.57}{100}\right)\right\}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$= 35.62\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$\Delta S_C = n_C C_{p,m}(C)\ln\frac{T_2}{T_1(C)} - n_C R\ln\frac{p_2(C)}{p_1(C)}$$
$$= \left\{5\times 3.5\times 8.315\ln\left(\frac{389.82}{423.15}\right) - 5\times 8.315\ln\left(\frac{71.43}{100}\right)\right\}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$= 2.05\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$\Delta S = \Delta S_B + \Delta S_C = (35.62 + 2.05)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 37.67\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

过程绝热，$\Delta S > 0$，故为不可逆过程。

§3.5 相变过程熵变的计算

为了计算相变过程的熵变，首先要确定给定的相变过程是可逆相变还是不可逆相变。

1. 可逆相变

纯物质两相平衡时，相平衡温度是相平衡压力的函数。当压力确定时，相平衡温度才能确定，反之亦然。在两相平衡压力和温度下的相变，即是可逆相变。因为压力恒定，此时相变焓在量值上等于可逆热。又因温度不变，所以物质 B 从 α 相变到 β 相



$$B(\alpha) \xrightarrow{p,T} B(\beta)$$

的相变熵 $\Delta_\alpha^\beta S$ 就等于相变焓 $\Delta_\alpha^\beta H$ 与相变温度之比：

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}S=\Delta_{\alpha}^{\beta}H/T \tag{3.5.1}$$

可以用此式从熔点下的熔化焓计算熔化熵、从一定压力时沸点下的蒸发焓计算蒸发熵。

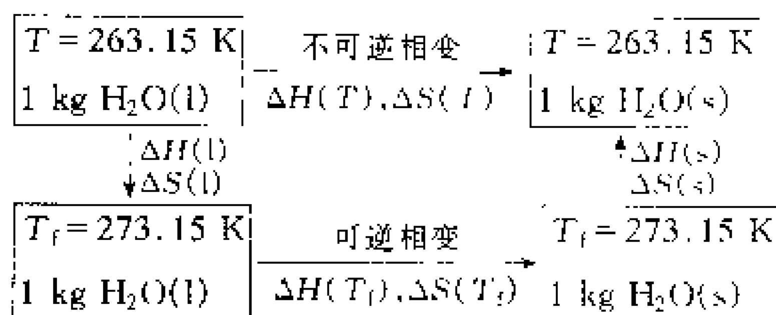
2. 不可逆相变

不是在相平衡温度或相平衡压力下的相变即为不可逆相变。为计算不可逆相变过程的熵变，通常必须设计一条包括有可逆相变步骤在内的可逆途径，此可逆途径的热温商才是该不可逆过程的熵变。

在常压、低于熔点(凝固点)的温度下过冷液体凝固成固体的过程，在一定温度、低于液体饱和蒸气压力下液体蒸发成蒸气的过程，在一定温度，高于液体饱和蒸气压力下的过饱和蒸气凝结成液体的过程及在一定压力、高于沸点的温度下过热液体的蒸发过程等，均属于不可逆相变过程。

例 3.5.1 已知在 100 kPa 下冰的熔点为 0℃，比熔化焓 $\Delta_{fus}h=333.3\ J\cdot g^{-1}$；过冷水和冰的质量定压热容(比定压热容)分别为 $c_p(l)=4.184\ J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ 和 $c_p(s)=2.000\ J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$。求在 100 kPa 及 -10℃ 下 1 kg 的过冷水凝固成冰时过程的 Q、ΔS 及隔离系统熵变 ΔS_{iso}。

解：100 kPa 下冰与水之间在 0℃ 时的相变为可逆相变，在 -10℃ 时的相变为不可逆相变。将 -10℃ 的过冷水变成 -10℃ 的冰，设计可逆途径如下，各状态的压力均为 100 kPa。系统中水的质量 m = 1 kg。



本过程恒压 $$Q_p=\Delta H(T)$$

由

$$\Delta H(l)=\int_{T}^{T_f}mc_p(l)\mathrm{d}T$$

$$\Delta H(T_f)=m\{-\Delta_{fus}h(T_f)\}$$

$$\Delta H(s)=\int_{T_f}^{T}mc_p(s)\mathrm{d}T$$

得

$$\begin{aligned}Q_p&=\Delta H(T)=\Delta H(l)+\Delta H(T_f)+\Delta H(s)\\&=m\left\{-\Delta_{fus}h(T_f)+\int_{T_f}^{T}[c_p(s)-c_p(l)]\mathrm{d}T\right\}\\&=10^3\ g\times\{-333.3\ J\cdot g^{-1}+(2.000-4.184)\ J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}\times(263.15-273.15)\ K\}\\&=-311.46\ kJ\end{aligned}$$

可逆途径各步骤的熵变为

$$\Delta S(\mathrm{l})=\int_{T}^{T_{\mathrm{f}}}\frac{mc_p(\mathrm{l})\mathrm{d}T}{T}$$

$$\Delta S(T_{\mathrm{f}})=\frac{m\{-\Delta_{\mathrm{fus}}h(T_{\mathrm{f}})\}}{T_{\mathrm{f}}}$$

$$\Delta S(\mathrm{s})=\int_{T_{\mathrm{f}}}^{T}\frac{mc_p(\mathrm{s})\mathrm{d}T}{T}$$

故所求系统的熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S(T)&=\Delta S(\mathrm{l})+\Delta S(T_{\mathrm{f}})+\Delta S(\mathrm{s})\\&=m\left[-\frac{\Delta_{\mathrm{fus}}h(T_{\mathrm{f}})}{T_{\mathrm{f}}}+\int_{T_{\mathrm{f}}}^{T}\frac{\{c_p(\mathrm{s})-c_p(\mathrm{l})\}\mathrm{d}T}{T}\right]\\&=10^3\ \mathrm{g}\times\left\{-\frac{333.3\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}}{273.15\ \mathrm{K}}+(2.000-4.184)\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}\ln\left(\frac{263.15}{273.15}\right)\right\}\\&=-1.139\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

环境熵变为

$$\Delta S_{\mathrm{amb}}=\frac{Q_{\mathrm{amb}}}{T_{\mathrm{amb}}}=-\frac{Q_p}{T_{\mathrm{amb}}}=\frac{311.46\ \mathrm{kJ}}{263.15\ \mathrm{K}}=1.184\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}}$$

隔离系统熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S_{\mathrm{iso}}&=\Delta S(T)+\Delta S_{\mathrm{amb}}=(-1.139+1.184)\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}}\\&=45\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

$\Delta S_{\mathrm{iso}}>0$，过程不可逆。

例 3.5.2 已知 H_2O 在 100 ℃ 的饱和蒸气压为 101.325 kPa，在此条件下的 $\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}=40.668\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

今在一带活塞的汽缸中有 1 mol 的 $N_2(\mathrm{g})$，底部有一小玻璃瓶，瓶中有 4 mol $H_2O(\mathrm{l})$。汽缸置于 100℃ 的恒温槽中维持恒温，外压恒定在 150 kPa。现将小玻璃瓶打破，水蒸发至平衡态，求过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 及 ΔS_{iso}。

解：本题虽然系统的压力为 150 kPa，大于水在 100 ℃ 时的饱和蒸气压，但因有 $N_2(\mathrm{g})$ 的存在，在气相中水蒸气的分压小于其饱和蒸气压时，水即可蒸发。本题因水的量较多，水部分蒸发至气相中水蒸气达到饱和为止。

先求水蒸发的量。水的饱和蒸气压 $p(H_2O,\mathrm{g})=101.325$ kPa，末态 $N_2(\mathrm{g})$ 的分压 $p_2(N_2)=p-p(H_2O)=48.675$ kPa。$N_2(\mathrm{g})$ 的物质的量 $n(N_2)=1$ mol，根据分压定律，求得水蒸气的物质的量为

$$\begin{aligned}n(H_2O,\mathrm{g})&=\frac{p(H_2O,\mathrm{g})}{p(N_2)}n(N_2)\\&=\frac{101.325}{48.675}\times 1\ \mathrm{mol}=2.082\ \mathrm{mol}\end{aligned}$$

现尚有 $n_2(H_2O,\mathrm{l})=n_1(H_2O,\mathrm{l})-n(H_2O,\mathrm{g})=(4-2.082)\mathrm{mol}=1.918\ \mathrm{mol}$
的液态水未蒸发。

因 $\Delta H(N_2)=0$，$\Delta H(H_2O)=\Delta_{vap}H(H_2O)$，故

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = \Delta_{vap}H(H_2O) = n(H_2O,g)\Delta_{vap}H_m(H_2O) \\ &= 2.082\ \text{mol}\times 40.668\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 84.671\ \text{kJ} \\ W &= -p\Delta V = -\{\Delta n(g)RT\} = -n(H_2O,g)RT \\ &= -2.082\ \text{mol}\times 8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 373.15\ \text{K} = -6.460\ \text{kJ} \\ \Delta U &= Q+W = (84.671-6.460)\text{kJ} = 78.211\ \text{kJ} \end{aligned}$$

系统的熵变等于水的蒸发熵与 $N_2(g)$ 的膨胀熵之和。虽然此过程不可逆，但因末态水蒸气的压力等于水的饱和蒸气压，与 100℃ 的水处于相平衡，故蒸发熵等于蒸发焓与温度之比，即

$$\begin{aligned} \Delta S(H_2O) &= \frac{\Delta H(H_2O)}{T} = \frac{n(H_2O,g)\Delta_{vap}H_m(H_2O)}{T} \\ &= (2.082\ \text{mol}\times 40.668\times 10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/373.15\ \text{K}) = 226.91\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

始态 $N_2(g)$ 的压力 $p_1(N_2)=150$ kPa，由式(3.4.8b)

$$\begin{aligned} \Delta S(N_2) &= -n(N_2)R\ln\frac{p_2(N_2)}{p_1(N_2)} \\ &= -\left(1\ \text{mol}\times 8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{48.675}{150}\right) = 9.36\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

过程的熵变为

$$\Delta S = \Delta S(H_2O)+\Delta S(N_2) = (226.91+9.36)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 236.27\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

环境的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_{amb} &= -Q_p/T_{amb} = -84.671\times 10^3\ \text{J}/373.15\ \text{K} \\ &= -226.91\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

隔离系统的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_{iso} &= \Delta S+\Delta S_{amb} = (236.27-226.91)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= 9.36\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta S_{iso}>0$，说明过程不可逆。

§3.6 热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算

一定条件下化学变化通常是不可逆的，化学反应热也是不可逆热，因而化学反应热与反应温度之比并不等于化学反应的熵变。要想由熵变的定义式(3.3.6a)计算，必须设计一条含有可逆化学变化步骤在内的可逆途径。这就需要该可逆化学变化的有关数据。

然而，由于能斯特热定理的发现，热力学第三定律的提出，物质标准摩尔熵值的确立，使得化学变化熵变的计算变得简单。

1. 能斯特热定理

上世纪初，人们从低温下化学反应的热力学性质中发现，恒温化学反应的熵变随着温度的降低而减小。

1906 年能斯特(Nernst W H)提出如下结论：凝聚系统在恒温化学变化过程的熵变随着温度趋于 0 K 而趋于零。用公式表示为

$$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \Delta_r S(T) = 0 \qquad (3.6.1a)$$

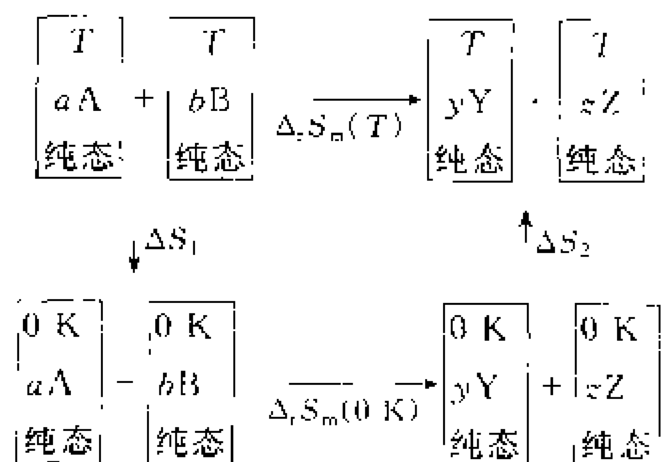
或

$$\Delta_r S(0\ \mathrm{K}) = 0 \qquad (3.6.1b)$$

此即**能斯特热定理**。

这一结果对于计算纯物质间假想的化学变化的熵变提供了方便。

以在常压下温度 T 时各自处于纯态的反应物 $a\mathrm{A}+b\mathrm{B}$ 反应生成各自处在纯态的产物 $y\mathrm{Y}+z\mathrm{Z}$ 为例。先让反应物从 T 降温至 0 K[①]，再在 0 K 下反应生成产物，最后使产物从 0 K 升温至 T，示意如下。



以上角标 * 代表纯物质，$S_m^*(\mathrm{B},T)$ 代表任一纯物质 B 在温度 T 时的摩尔熵，以 $S_m^*(\mathrm{B},0\ \mathrm{K})$ 代表该纯物质在 0 K 时的摩尔熵，则有

$$\Delta S_1 = a\{S_m^*(\mathrm{A},0\ \mathrm{K}) - S_m^*(\mathrm{A},T)\} + b\{S_m^*(\mathrm{B},0\ \mathrm{K}) - S_m^*(\mathrm{B},T)\}$$

$$\Delta_r S_m(0\ \mathrm{K}) = 0$$

$$\Delta S_2 = y\{S_m^*(\mathrm{Y},T) - S_m^*(\mathrm{Y},0\ \mathrm{K})\} + z\{S_m^*(\mathrm{Z},T) - S_m^*(\mathrm{Z},0\ \mathrm{K})\}$$

于是所求温度 T 下各纯态物质化学变化的摩尔反应熵

$$\Delta_r S_m(T) = \Delta S_1 + \Delta_r S_m(0\ \mathrm{K}) + \Delta S_2$$

将 ΔS，$\Delta_r S_m(0\ \mathrm{K})$，$\Delta S_2$ 代入，整理得

① 0 K 不能达到，故确切地说，应是无限趋近于 0 K，下同。

$$\Delta_r S_m(T) = \sum_B \nu_B \{S_m^*(B,T) - S_m^*(B,0\ K)\} \qquad (3.6.2)$$

此式表明：温度 T 下假想的纯态物质化学变化的摩尔反应熵等于参加反应的各种纯物质在温度 T 的摩尔熵和 0 K 的摩尔熵之差与其化学计量数的乘积之和。

2. 热力学第三定律

熵的绝对值是不知道的，应用熵的定义式求得的只是始末态之间的熵变。对于一物质如果规定了某一状态的摩尔熵值，就可以求得该物质在其它状态的摩尔熵值，这显然是一个相对值。

纯物质的摩尔熵是温度、压力的函数，在压力一定下则是温度的函数，温度越低，摩尔熵值越小。在温度趋于 0 K 时，摩尔熵值趋于最小。

根据能斯特热定理，在 0 K 时任何化学变化其纯物质凝聚态反应物的总熵与纯物质凝聚态产物的总熵相等，即

$$aS_m^*(A,0\ K) + bS_m^*(B,0\ K) = yS_m^*(Y,0\ K) + zS_m^*(Z,0\ K)$$

因此，可以设想，若选定 0 K 时各凝聚态纯物质的摩尔熵值为零，既可满足能斯特热定理，又可使由式(3.6.2)计算温度 T 下的摩尔反应熵变得简单。

热力学第三定律叙述如下：0 K 时纯物质完美晶体的熵等于零。用公式表示为

$$\lim_{T\to 0\,K} S_m^*(\text{完美晶体}, T) = 0 \qquad (3.6.3a)$$

或

$$S_m^*(\text{完美晶体}, 0\ K) = 0 \qquad (3.6.3b)$$

热力学第三定律是普朗克(Planck M)于 1912 年提出，并经其它学者补充修正的。

热力学第三定律除了温度 0 K 条件以外，还有两条规定，即纯物质及完美晶体。这是因为如果物质不纯，混溶在该物质中杂质的存在会使该物质的熵增加；完美晶体的规定则是针对某些物质晶体可能存在着无序排列而言，而这种无序排列同样会使熵增大。例如，NO 分子晶体中分子的规则排列顺序应为 NO NO NO…，但若有的分子反向排列成 NO NO ON…，则熵要增大。前者规则排列的晶体为完美晶体，后者不规则排列的晶体则不是完美晶体。

3. 规定熵和标准熵

在第三定律基础上相对于 $S_B^*(0\ K, \text{完美晶体}) = 0$，求得纯物质 B 在某一状

态的熵称为该物质B在该状态的**规定熵**[①]。而在标准态下温度 T 时的规定熵，则称为物质在 T 时的**标准熵**。标准熵的符号为 $S^\ominus$。标准熵是计算化学平衡的重要基础数据。

以气体的**标准摩尔熵**为例。

将0 K下的完美晶体，在100 kPa下加热到温度 T，由固、液、气态时的 $C_{p,m}^\ominus(s)$，$C_{p,m}^\ominus(l)$，$C_{p,m}^\ominus(g)$，T_f 下的 $\Delta_{fus}H_m^\ominus$，T_b 下的 $\Delta_{vap}H_m^\ominus$，即可求得该气体物质在温度 T 时的 $S_m^\ominus(g,T)$。

$$S_m^\ominus(g,T)=\int_0^{T_f}\frac{C_{p,m}^\ominus(s)\mathrm{d}T}{T}+\frac{\Delta_{fus}H_m^\ominus}{T_f}+\int_{T_f}^{T_b}\frac{C_{p,m}(l)\mathrm{d}T}{T}+$$
$$\frac{\Delta_{vap}H_m^\ominus}{T_b}+\int_{T_b}^{T}\frac{C_{p,m}(g)\mathrm{d}T}{T}+\Delta_g^{pg}S_m(T) \qquad (3.6.4)$$

式中 $\Delta_g^{pg}S_m(T)$ 是在温度 T 下，将100 kPa该物质的实际气体换算成理想气体时的熵变。因为对气态物质的标准态是100 kPa下理想状态时的气体。

式(3.6.4)表示的是物质在固态时只有一种热力学稳定晶型时的情形。

溶液中溶质的标准摩尔熵是在 $p^\ominus=100$ kPa及标准质量摩尔浓度 $b^\ominus=1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 且具有理想稀溶液性质的状态时的摩尔熵。对于水溶液中的离子，人为规定氢离子 $H^+(aq)$ 的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(H^+,aq)=0$，在此基础上得出其它离子的标准摩尔熵。

25℃下纯物质、水溶液中溶质及水溶液中离子的标准摩尔熵分别见附录九、十及十一[②]。

例3.6.1 已知25 ℃，$H_2O(l)$ 和 $H_2O(g)$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-285.830\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 和 $-241.818\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，在此温度下水的饱和蒸气压为3.166 kPa，$H_2O(l)$ 的标准摩尔熵为 $69.91\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。求 $H_2O(g)$ 在25℃时的标准摩尔熵，假设水蒸气为理想气体。

解：25 ℃，标准压力下的 $H_2O(g)$ 为假想状态，其热力学状态是不稳定的，此条件下的热力学稳定状态为 $H_2O(l)$。即在25 ℃及100 kPa下 $H_2O(g)$ 与 $H_2O(l)$ 并不处于平衡状态。为了求得在25 ℃下 $H_2O(g)$ 的标准摩尔熵，需要设计一条包含有可逆相变在内的可逆途径。在

---

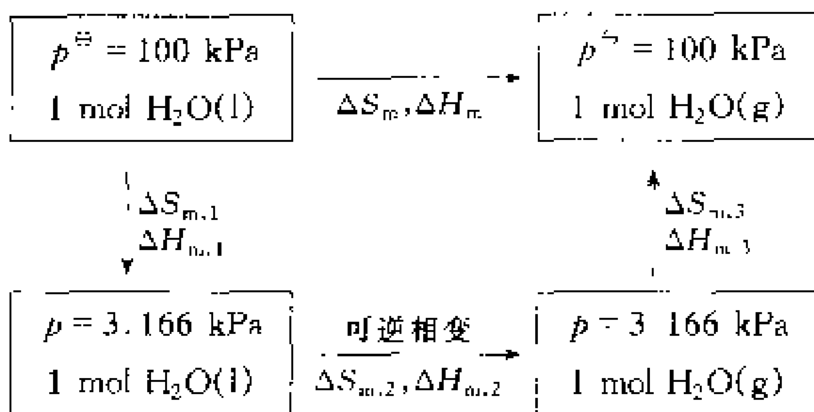
① 较早的书刊中曾将其称为绝对熵。

② 我国GB3102.8－93规定标准态压力为100 kPa 在此之前标准态的压力规定为1 atm(标准大气压)＝760 mmHg(约定毫米汞柱)＝101.325 kPa。标准压力的这一改变影响到气态物质的标准摩尔熵，若以 $S_m^\ominus$(g,100 kPa)及 $S_m^\ominus$(g,101.325 kPa)分别代表在100 kPa及101.325 kPa下气态物质的新旧两种标准摩尔熵，则在同样温度下

$$S_m^\ominus(g,100\ \mathrm{kPa})=S_m^\ominus(g,101.325\ \mathrm{kPa})-R\ln(100/101.325)$$
$$=S_m(g,101.325\ \mathrm{kPa})+0.1094\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

读者在应用气态物质标准摩尔熵的数据时，应当注意其标准态的压力。

25℃饱和蒸气压 3.166 kPa 下，$H_2O(l)$ 与 $H_2O(g)$ 之间的相变即为可逆相变。可逆途径如下，其中各状态的温度均为 25℃。



所求
$$S_m^\ominus(H_2O,g) = S_m^\ominus(H_2O,l) + \Delta S_m$$

而
$$\Delta S_m = \Delta S_{m,1} + \Delta S_{m,2} + \Delta S_{m,3}$$

其中 $\Delta S_{m,1} \approx 0$ $\quad \Delta S_{m,2} = \Delta H_{m,2}/T$ $\quad \Delta S_{m,3} = -R\ln(p^\ominus/p)$

因为
$$\begin{aligned}\Delta H_m &= \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l)\\ &= \{-241.818 - (-285.830)\}\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &= 44.012\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

由 $\Delta H_m = \Delta H_{m,1} + \Delta H_{m,2} + \Delta H_{m,3}$ $\quad \Delta H_{m,1} \approx 0$ $\quad \Delta H_{m,3} = 0$

得
$$\Delta H_{m,2} = \Delta H_m = 44.012\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

故
$$\begin{aligned}\Delta S_m &= \Delta S_{m,2} + \Delta S_{m,3} = \Delta H_{m,2}/T - R\ln(p^\ominus/p)\\ &= \frac{44012\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{298.15\ \mathrm{K}} - 8.3145\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\ln\left(\frac{100}{3.166}\right)\\ &= 118.91\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

最后得 25℃下水蒸气 $H_2O(g)$ 的标准摩尔熵为

$$\begin{aligned}S_m^\ominus(H_2O,g) &= S_m^\ominus(H_2O,l) + \Delta S_m = (69.91 + 118.91)\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\\ &= 188.82\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

文献给出 $S_m^\ominus(H_2O,g) = 188.825\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。

4. 标准摩尔反应熵的计算

根据热力学第三定律，0 K 时纯物质完美晶体的摩尔熵等于零，则式(3.6.2)可表示成温度 T 时

$$\Delta_r S_m = \sum_B \nu_B S_m^*(B) \tag{3.6.5}$$

此式中 $S_m^*(B)$ 的意义已与式(3.6.2)中的 $S_m^*(B,T)$ 不同。式(3.6.2)中的 $S_m^*(B,T)$ 代表了纯物质 B 在温度 T 时的摩尔熵值，而式(3.6.5)中的 $S_m^*(B)$ 代表了纯物质 B 在温度 T 时的摩尔规定熵值，即以 0 K 时摩尔熵等于零为基准纯物质 B 在 T 时的相对摩尔熵值。

当反应物及产物均为标准态纯物质时，一定温度 T 下的摩尔反应熵即称为该温度下该化学变化的**标准摩尔反应熵**，它与参加反应各物质的标准摩尔熵的关系为

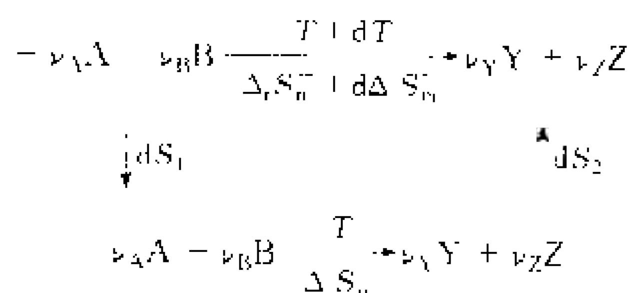
$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B S_m^{\ominus}(B) \tag{3.6.6}$$

也就是在某温度下化学变化的标准摩尔反应熵等于同样温度各自处在纯态的标准摩尔熵与其化学计量数的乘积之和。

5. 标准摩尔反应熵随温度的变化

由某一温度（通常是 25℃）下的标准摩尔熵，可以求得该温度下的标准摩尔反应熵。如果要求其它温度下的标准摩尔反应熵，就要讨论温度对标准摩尔反应熵的影响。

设在温度 T 下一化学反应的标准摩尔反应熵为 $\Delta_r S_m^{\ominus}$，今反应温度发生微变 dT，同时标准摩尔反应熵发生微变 $d\Delta_r S_m^{\ominus}$，即温度由 T 变至 $T+dT$，标准摩尔反应熵由 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 变至 $\Delta_r S_m^{\ominus}+d\Delta_r S_m^{\ominus}$，设计途径如下：



由状态函数法得知

$$d\Delta_r S_m^{\ominus} = dS_1 + dS_2$$

因反应物及产物均单独存在且处于标准压力 $p^{\ominus}$ 下，故有

$$dS_1 = \left\{\frac{-\nu_A C_{p,m}^{\ominus}(A) - \nu_B C_{p,m}^{\ominus}(B)}{T}\right\}(-dT)$$

$$= \left\{\frac{\nu_A C_{p,m}^{\ominus}(A) + \nu_B C_{p,m}^{\ominus}(B)}{T}\right\}dT$$

$$dS_2 = \left\{\frac{\nu_Y C_{p,m}^{\ominus}(Y) + \nu_Z C_{p,m}^{\ominus}(Z)}{T}\right\}dT$$

式中 $C_{p,m}^{\ominus}$ 为物质的标准摩尔定压热容。因此

$$d\Delta_r S_m^{\ominus} = \{[\nu_A C_{p,m}^{\ominus}(A) + \nu_B C_{p,m}^{\ominus}(B) + \nu_Y C_{p,m}^{\ominus}(Y) + \nu_Z C_{p,m}^{\ominus}(Z)]/T\}dT$$

即

$$d\Delta_r S_m^{\ominus} = (\Delta_r C_{p,m}^{\ominus}/T)dT \tag{3.6.7a}$$

$\Delta_r C_{p,m}^{\ominus} = \sum_B \nu_B C_{p,m}^{\ominus}(B)$，见式(2.10.4)

或写作
$$\mathrm{d}\Delta_r S_m^{\ominus}/\mathrm{d}T = \Delta_r C_{p,m}^{\ominus}/T \tag{3.6.7b}$$
将此式积分，在温度区间 T_1 至 T_2 内，若所有反应物及产物均不发生相变化，则

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T_2) = \Delta_r S_m^{\ominus}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_r C_{p,m}^{\ominus}/T)\mathrm{d}T \tag{3.6.8}$$

若反应物及产物的标准摩尔定压热容均表示成式(2.4.10)的形式即 $C_{p,m}^{\ominus} = a + bT + cT^2$，将式(2.10.6)

$$\Delta_r C_{p,m}^{\ominus} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

代入式(3.6.7a)，可得不定积分式

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = \Delta a + IR + \Delta a \ln T + \Delta bT + \frac{1}{2}\Delta cT^2 \tag{3.6.9}$$

式中 $\Delta a + IR$ 为积分常数，将某一温度下的标准摩尔反应熵代入即可求得。将积分常数写成 $\Delta a + IR$，是为了与后面推导的有关公式中使用的符号相一致。

§3.7 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

熵增原理给出了系统变化时过程可逆与否的判据，应用此判据时除了要计算系统的熵变外，还要计算环境的熵变。

大多数化学变化是在恒温恒容或恒温恒压且非体积功为零的条件下进行的。从熵判据出发，可以得出在这两种条件下的两种判据，并引出两个新的状态函数——亥姆霍兹函数和吉布斯函数，从而避免了单独计算环境熵变的麻烦。

1. 亥姆霍兹函数

熵判据式(3.3.9b)

$$\mathrm{d}S_{sys} + \mathrm{d}S_{amb} \geqslant 0 \quad \begin{pmatrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可　逆} \end{pmatrix}$$

即

$$\mathrm{d}S_{sys} + \delta Q_{amb}/T_{amb} \geqslant 0 \quad \begin{pmatrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可　逆} \end{pmatrix}$$

在恒温恒容及非体积功为零的条件下，将 $T_{amb} = T_{sys}$，$\delta Q_{amb} = -\delta Q_{sys} = -\mathrm{d}U_{sys}$ 代入上式，因所有的量均是系统的性质，故略去下角标 sys，得

$$dS - dU/T \geqslant 0 \quad \begin{pmatrix} > \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix}$$[①]

因 T 不变，上式变为

$$d(U - TS) \leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix}$$

现定义

$$A \xlongequal{\text{def}} U - TS \tag{3.7.1}$$

并称之为**亥姆霍兹**(Helmholtz H)**函数**。于是得

$$dA_{T,V} \leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix} (\text{恒温,恒容}, \delta W' = 0) \tag{3.7.2a}$$

或

$$\Delta A_{T,V} \leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{pmatrix} (\text{恒温,恒容}, W' = 0) \tag{3.7.2b}$$

此式称为**亥姆霍兹函数判据**。

亥姆霍兹函数判据表明：在恒温恒容且非体积功为零的条件下，系统亥姆霍兹函数减少的过程能够自动进行，亥姆霍兹函数不变时处于平衡状态，不可能发生亥姆霍兹函数增大的过程。

亥姆霍兹函数是状态函数，单位为 J，其绝对值不知，它是广度量。摩尔亥姆霍兹函数 $A_m = A/n$，单位为 $J \cdot mol^{-1}$，质量亥姆霍兹函数（或比亥姆霍兹函数）$a = A/m$，单位为 $J \cdot kg^{-1}$。

A 的物理意义可从下面推导中看出：在恒温可逆下因可逆热 $\delta Q_r = TdS$，由

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS = dU - \delta Q_r$$

得

$$dA_T = \delta W_r \tag{3.7.3a}$$

或

$$\Delta A_T = W_r \tag{3.7.3b}$$

这说明恒温可逆过程系统亥姆霍兹函数变化等于过程的可逆功。

在恒温恒容可逆条件下

$$dA = dU - TdS$$

将 $dU = \delta Q_r - pdV + \delta W'_r = \delta Q_r + \delta W'_r$ 及 $\delta Q_r = TdS$ 代入上式得

---

① 在§3.2中已经说明，在维持一定条件下，不再需要环境对系统作功($W' = 0$)的不可逆过程即为自发过程，故在此条件下，应用熵判据时不可逆过程即为自发过程，而可逆过程即处于平衡状态。

$$dA_{T,V}=\delta W'_r \tag{3.7.4a}$$

或

$$\Delta A_{T,V}=W'_r \tag{3.7.4b}$$

这表明恒温恒容可逆过程系统亥姆霍兹函数变等于过程的可逆非体积功。

2. 吉布斯函数

在恒温恒压及非体积功为零的条件下，将 $T_{amb}=T_{sys}$，$\delta Q_{amb}=-\delta Q_{sys}=-dH_{sys}$代入下式

$$dS_{sys}+\delta Q_{amb}/T_{amb}\geqslant 0 \quad \begin{pmatrix} >\text{不可逆} \\ =\text{可　逆} \end{pmatrix}$$

因所有的量均是系统的性质，故略去下标 sys，得

$$dS-dH/T\geqslant 0 \quad \begin{pmatrix} >\text{自发} \\ =\text{平衡} \end{pmatrix}$$

因 T 不变

$$d(H-TS)\leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} <\text{自发} \\ =\text{平衡} \end{pmatrix}$$

现定义

$$G \overset{\text{def}}{=\!=} U+pV-TS=H-TS=A+pV \tag{3.7.5}$$

并称之为**吉布斯**(Gibbs J W)**函数**。于是得

$$dG_{T,p}\leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} <\text{自发} \\ =\text{平衡} \end{pmatrix} \quad (\text{恒温，恒压，}\delta W'=0) \tag{3.7.6a}$$

$$\Delta G_{T,p}\leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} <\text{自发} \\ =\text{平衡} \end{pmatrix} \quad (\text{恒温，恒压，}W'=0) \tag{3.7.6b}$$

此式称之为**吉布斯函数判据**。

吉布斯函数判据表明：在恒温恒压且非体积功为零的条件下，系统吉布斯函数减少的过程能够自动进行，吉布斯函数不变时处于平衡状态，不可能发生吉布斯函数增大的过程。

吉布斯函数是状态函数，其单位为 J，其绝对值不知，它是广度量。摩尔吉布斯函数 $G_m=G/n$，单位为 $J\cdot mol^{-1}$，质量吉布斯函数（或比吉布斯函数）$g=G/m$，单位为 $J\cdot kg^{-1}$。

G 的物理意义可从下面推导中看出，在恒温恒压可逆条件下

$$dG=d(U+pV-TS)=dU+pdV-TdS$$

将 $dU=\delta Q_r+dW_r=\delta Q_r-p dV+\delta W'_r$ 及 $\delta Q_r=TdS$ 代入，得

$$dG_{T,p}=\delta W'_r \tag{3.7.7a}$$

或

$$\Delta G_{T,p}=W'_r \tag{3.7.7b}$$

表明恒温恒压可逆过程系统吉布斯函数变等于过程的可逆非体积功。

3. 对亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据的说明

熵增原理表明：由系统与环境形成的隔离系统的熵只能增大，直到增至最大为止。熵增大意味着隔离系统发生了不可逆过程，熵增至最大意味着过程达到极限，隔离系统达到了平衡。

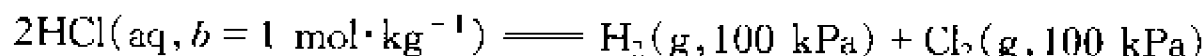
然而熵判据并不能表明系统发生的不可逆过程是能够自动进行的自发过程，还是由于环境对系统作功才能使之进行的非自发过程。因为在这两种情况下，隔离系统的熵均是增大的。

以常温各自处于标准压力下的 $H_2(g)$ 和 $Cl_2(g)$ 生成 $b=1\ mol\cdot kg^{-1}$ 的 HCl(aq) 的反应Ⅰ



$$H_2(g,100\ kPa)+Cl_2(g,100\ kPa) \longrightarrow 2HCl(aq,b=1\ mol\cdot kg^{-1})$$

及其逆向反应Ⅱ



$$2HCl(aq,b=1\ mol\cdot kg^{-1}) \longrightarrow H_2(g,100\ kPa)+Cl_2(g,100\ kPa)$$

为例。上述两反应在 25℃ 恒温恒压下的摩尔反应吉布斯函数分别为 $\Delta_r G_m(\mathrm{I})=-263.1\ kJ\cdot mol^{-1}$ 及 $\Delta_r G_m(\mathrm{II})=263.1\ kJ\cdot mol^{-1}$。

通常情况下，恒温恒压在普通容器中进行时，$W'=0$，正向反应（Ⅰ）能自动进行，是个自发过程；逆向反应（Ⅱ）不能自动进行，是个非自发过程。

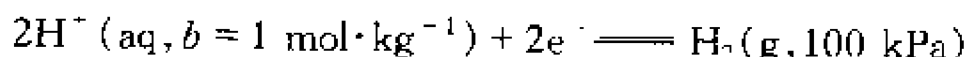
要想使逆向反应（Ⅱ）能够进行，必须电解，即环境要对系统作非体积功，这时 $W'>0$。

电解时用金属 Pt 作电极板，置于 $b=1\ mol\cdot kg^{-1}$ 的 HCl 水溶液中，电极板与直流电源相连接。当外加电压超过 1.363 V 时，在正极发生氧化反应



$$2Cl^-(aq,b=1\ mol\cdot kg^{-1}) \longrightarrow Cl_2(g,100\ kPa)+2e^-$$

负极发生还原反应

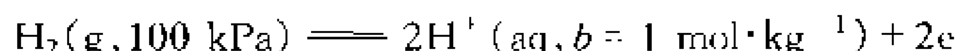


$$2H^+(aq,b=1\ mol\cdot kg^{-1})+2e^- \longrightarrow H_2(g,100\ kPa)$$

整个电解反应即为反应式（Ⅱ）。

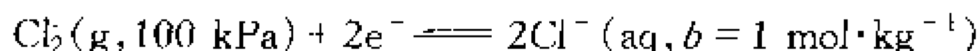
如上的电解产物 $H_2(g)$，$Cl_2(g)$ 与电解液 HCl(aq) 形成了一个原电池，如果去掉外加电压，将两电极导线与外电路相连，此原电池将成为一电源，负极发生

氧化反应



$$H_2(g,100\ kPa) \rightleftharpoons 2H^+(aq, b=1\ mol\cdot kg^{-1})+2e^-$$

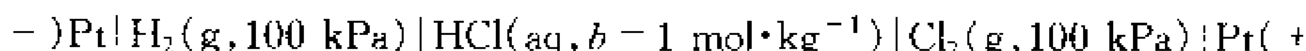
正极发生还原反应



$$Cl_2(g,100\ kPa)+2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq, b=1\ mol\cdot kg^{-1})$$

整个电池反应即为反应(Ⅰ)。电池的电动势为 1.363 V。

电池可示意表示如下。



$$-)Pt|H_2(g,100\ kPa)|HCl(aq, b=1\ mol\cdot kg^{-1})|Cl_2(g,100\ kPa)|Pt(+$$

在§2.6曾讲到过程的进行需要有推动力。电化学反应的推动力是外加电压与电池电动势之差。推动力为零的过程,系统与环境间处于平衡状态;推动力无限小的过程为可逆过程,推动力不是无限小的过程为不可逆过程。

在下面的讨论中,正向反应(Ⅰ)及逆向反应(Ⅱ)均在恒温 25℃ 及恒压下进行,且 $\Delta\xi=1$ mol。为保持浓度不变,假定参加反应的各组分的量无限大。

若外加电压比原电池的电动势小一无限小时,电池反应(Ⅰ)可逆进行,根据式(3.7.7b),可逆非体积功 $W'(\text{Ⅰ},r)=\Delta G(\text{Ⅰ})=\Delta\xi\Delta_r G_m(\text{Ⅰ})=-263.1$ kJ,过程的热为可逆热 $Q(\text{Ⅰ},r)$,环境热 $Q_{amb}(\text{Ⅰ},r)=-Q(\text{Ⅰ},r)$。隔离系统的熵变 $\Delta S_{iso}(\text{Ⅰ},r)=\{Q(\text{Ⅰ},r)+Q_{amb}(\text{Ⅰ},r)\}/T=0$。

当外加电压比原电池的电动势小某一定的值时,电池反应(Ⅰ)不可逆进行,系统对环境作的非体积功小于可逆非体积功,$-W'(\text{Ⅰ},ir)<-W'(\text{Ⅰ},r)$,即 $W'(\text{Ⅰ},ir)>W'(\text{Ⅰ},r)$。根据热力学第一定律,必然有不可逆热 $Q(\text{Ⅰ},ir)<Q(\text{Ⅰ},r)$。因 $Q_{amb}(\text{Ⅰ},ir)=-Q(\text{Ⅰ},ir)$,故隔离系统的熵变 $\Delta S_{iso}(\text{Ⅰ},ir)=\{Q(\text{Ⅰ},r)+Q_{amb}(\text{Ⅰ},ir)\}/T=\{Q(\text{Ⅰ},r)-Q(\text{Ⅰ},ir)\}/T>0$。

若外加电压比原电池的电动势大一无限小时,电解反应(Ⅱ)可逆进行,根据式(3.7.7b)可逆非体积功 $W'(\text{Ⅱ},r)=\Delta\xi\Delta_r G_m(\text{Ⅱ})=263.1$ kJ,过程的热为可逆热 $Q(\text{Ⅱ},r)$,环境热 $Q_{amb}(\text{Ⅱ},r)=-Q(\text{Ⅱ},r)$。隔离系统的熵变 $\Delta S_{iso}(\text{Ⅱ},r)=\{Q(\text{Ⅱ},r)+Q_{amb}(\text{Ⅱ},r)\}/T=0$。

当外加电压比原电池的电动势大某一定的值时,电解反应(Ⅱ)不可逆进行,环境对系统作的非体积功大于可逆非体积功,$W'(\text{Ⅱ},ir)>W'(\text{Ⅱ},r)$。根据热力学第一定律,$Q(\text{Ⅱ},ir)<Q(\text{Ⅱ},r)$。因 $Q_{amb}(\text{Ⅱ},ir)=-Q(\text{Ⅱ},ir)$,故隔离系统的熵变 $\Delta S_{iso}(\text{Ⅱ},ir)=\{Q(\text{Ⅱ},r)+Q_{amb}(\text{Ⅱ},ir)\}/T=\{Q(\text{Ⅱ},r)-Q(\text{Ⅱ},ir)\}/T>0$。

通过上面的分析可以看出:

(1) 无论上述正向反应(Ⅰ)还是逆向反应(Ⅱ),在可逆进行时均有 $\Delta S_{iso}(r)=0$,在不可逆进行时均有 $\Delta S_{iso}(ir)>0$。此即熵增原理。

(2) 对于恒温恒压下 $\Delta G_{T,p}<0$ 的反应，系统有对环境作非体积功的能力，其值为 $-\Delta G_{T,p}$，当反应在原电池中进行时，即可作出非体积功；对于恒温恒压下 $\Delta G_{T,p}>0$ 的反应，必须通过电解使环境对系统作非体积功方可实现，非体积功至少为 $\Delta G_{T,p}$。

(3) 通常恒温恒压下的化学反应在普通容器中进行，$W'=0$，过程的推动力正比于 $-\Delta G_{T,p}$。故只有 $\Delta G_{T,p}<0$ 的过程才能不可逆进行，这就是自发过程，对应于式(3.7.6)中的小于零。若 $\Delta G_{T,p}=0$，过程的推动力等于零，这时系统不可能发生变化，不仅系统与环境间达到平衡，系统内部反应物与产物间也处于热力学平衡态。这就是式(3.7.6)中的等于零。

由以上分析还可看出，当 $W'\neq 0$ 时，表示反应是在原电池或电解池中进行；当 $W'=\Delta G_{T,p}$，这时因有外加电动势的支持，系统与环境间虽为可逆，但系统内部反应物与产物间并未达到平衡。仅当反应是在普通容器中进行，因无外力的影响($W'=0$)，这时的"可逆"，才表示系统内部已达到平衡。在不需要外功($W'=0$)条件下，自己就能进行的不可逆过程，按定义即为自发过程。这就是不可逆、可逆与自发、平衡的关系。

以上是以恒温恒压的化学反应为例讨论了吉布斯函数判据式(3.7.6)。对于亥姆霍兹函数判据式(3.7.2)可以将恒温恒容的化学反应采取类似的方法讨论，这里就不重复了。

4. 恒温过程亥姆霍兹函数变、吉布斯函数变的计算

只计算恒温过程的亥姆霍兹函数变、吉布斯函数变。

根据这两个函数的定义式(3.7.1)和式(3.7.5)可知，恒温过程

$$\Delta A_T=\Delta U-T\Delta S \tag{3.7.8}$$

$$\Delta G_T=\Delta H-T\Delta S \tag{3.7.9}$$

可见对于任一恒温过程，如果求得该过程的 ΔU，ΔH 及 ΔS，即可按上两式求得该过程的 ΔA 及 ΔG。这里不再举例。

下面简单介绍计算恒温过程 ΔA，ΔG 的某些公式。

(1) 理想气体恒温膨胀压缩过程　理想气体恒温过程 $\Delta U=0$，$\Delta H=0$。

由式(3.7.8)$\Delta U=-T\Delta S$，式(3.7.9)，$\Delta H=-T\Delta S$，又因

$$\Delta S=nR\ln(V_2/V_1)=-nR\ln(p_2/p_1)$$

故得

$$\Delta A_T=-nRT\ln(V_2/V_1) \tag{3.7.10}$$

$$\Delta G_T=nRT\ln(p_2/p_1) \tag{3.7.11}$$

式(3.7.11)是常用的公式。

凝聚态物质恒温变压过程，在压力改变不大时，ΔA，ΔG 分别近似等于零或可以忽略，后面还要讨论。

(2) 恒温恒压可逆相变　因 $\Delta H = T\Delta S$，由定义式 $G = H - TS$ 可得

$$\Delta G = 0 \tag{3.7.12}$$

由定义式 $A = G - pV$，可得

$$\Delta A = -p\Delta V$$

至于 ΔA 等于多少，要看相变的类型。凝聚态之间的相变，如熔化、晶型转变，因 $\Delta V \approx 0$，故 $\Delta A \approx 0$；对于有气相参与的相变，如蒸发、升华，蒸气压力不大时，则

$$\Delta A = -\{\Delta n(\mathrm{g})\} RT$$

式中 $\Delta n(g)$ 为相变过程中气态物质的物质的量 $n(g)$ 的增加量。

对于非平衡态之间的相变过程，吉布斯函数变化的计算除了应用式(3.7.9)外，还可以设计一条包括可逆相变步骤在内的途径。这就要求改变相变前后两相的温度或压力。温度、压力对于系统吉布斯函数的影响见下节。

(3) 对于化学变化，可以有两种方法求算一定温度下化学变化的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。

化学反应的**标准摩尔反应吉布斯函数** $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是指反应物及产物各自处在纯态及标准压力下的摩尔反应吉布斯函数。

一种方法是先按式(2.10.1)或式(2.10.3)由某一温度 T 下物质的标准摩尔生成焓或标准摩尔燃烧焓求得该温度下的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}$，再由同一温度下物质的标准摩尔熵按式(3.6.6)求得同一反应在该温度下的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^{\ominus}$，然后即可按下式

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus} \tag{3.7.13}$$

求得该反应在温度 T 下的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。

另一种方法是由参加化学反应各物质的标准摩尔生成吉布斯函数计算。

一定温度下物质 B 的**标准摩尔生成吉布斯函数**等于在该温度下由各自处在标准压力下的热力学稳定单质生成化学计量数 $\nu_B = 1$ 的标准压力下 B 的吉布斯函数变化除以反应进度。标准摩尔生成吉布斯函数的符号为 $\Delta_f G_m^{\ominus}$。显然，热力学稳定单质的标准摩尔生成吉布斯函数等于零。

在§2.10 中讲到物质的标准摩尔生成焓时已经介绍了在 25℃ 下单质的热力学稳定态、溶液中溶质的标准态。对水溶液中的离子也是人为规定氢离子的标准摩尔生成吉布斯函数等于零。

25℃下一些物质的标准摩尔生成吉布斯函数见附录九、十、十一。[①]

由物质的标准摩尔生成吉布斯函数计算一定温度下化学反应

$$0=\sum_B \nu_B B$$

的标准摩尔反应吉布斯函数的公式为

$$\Delta_r G_m^\ominus=\sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B) \tag{3.7.14}$$

此式表明，在一定温度下化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数，等于同样温度下反应前后各物质的标准摩尔生成吉布斯函数与其化学计量数的乘积之和。

化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数是温度的函数。将标准摩尔反应焓、标准摩尔反应熵随温度变化的关系式即式(2.10.7)，式(3.6.9)：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta H_0+\Delta aT+\frac{1}{2}\Delta bT^2+\frac{1}{3}\Delta cT^3$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T)=\Delta a+IR+\Delta a\ln T+\Delta bT+\frac{1}{2}\Delta cT^2$$

代入式(3.7.13)，整理得

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta H_0-IRT-\Delta aT\ln T-\frac{1}{2}\Delta bT^2-\frac{1}{6}\Delta cT^3 \tag{3.7.15}$$

常数 I 可以由某一温度下的标准摩尔熵按式(3.6.9)求得，也可以由某一温度下的标准摩尔反应吉布斯函数按上式求得。

实际化学反应若在某压力 p 下进行，反应物及产物则并不处在标准态下。

对于凝聚态物质之间的化学反应，如各反应物、产物均处于纯态，因压力对凝聚态物质的摩尔吉布斯函数值的影响很小，在系统压力不等于标准压力时，仍有化学反应的 $\Delta_r G_m \approx \Delta_r G_m^\ominus$。见下节。

在总压力 p 下的气相化学反应，反应物 A，B 及产物 Y，Z 的分压 p_A，p_B，p_Y，p_Z 并不等于标准压力时，如压力不很大，气体可看成理想气体，如下图所示：

---

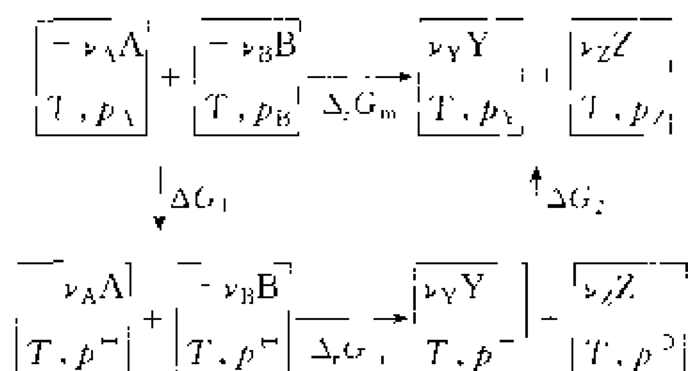
① 新、旧标准压力 100 kPa，101.325 kPa 下物质的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$(100 kPa)、$\Delta_f G_m^\ominus$(101.325 kPa)之间的关系为

$$\Delta_f G_m^\ominus(100\ \text{kPa})=\Delta_f G_m^\ominus(101.325\ \text{kPa})+\sum_B \nu_B(g)RT\ln(100/101.325)$$

$$=\Delta_f G_m^\ominus(101.325\ \text{kPa})-\{0.1094(T/\text{K})\sum_B \nu_B(g)\}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\sum_B \nu_B(g)$ 为该物质生成反应中所有气态物质的化学计量计数之和。在25℃

$$\Delta_f G_m^\ominus(100\ \text{kPa})=\Delta_f G_m^\ominus(101.325\ \text{kPa})-\{0.03263\sum_B \nu_B(g)\}\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



应用理想气体恒温过程因组分分压力改变引起摩尔吉布斯函数的改变公式，即可求出 ΔG_1 及 ΔG_2，进而求得 $\Delta_r G_m$。但在引入理想气体摩尔吉布斯函数与气体分压力之间的函数关系式后，不必通过上图式即可求得任一压力下的 $\Delta_r G_m$，见第五章。

§3.8 热力学基本方程

前已经介绍了 U,H,S,A,G 五个热力学状态函数。U、S 的引入是热力学第一定律和第二定律的结果，这是两个基本的状态函数。由 U,S 及 p,V,T 结合得出了 H,A,G 三个状态函数。引入这三个状态函数的目的是为了应用上的方便。U,H 主要解决能量计算问题，S,A 和 G 主要解决过程方向性的问题。

前面从定义式出发介绍了单纯 pVT 变化，相变化和化学变化三类过程这五个状态函数变的计算。

本节将给出封闭的热力学平衡系统在状态变化时，其热力学状态函数 U，H,A,G 如何随状态参变量的改变而变化。

1. 热力学基本方程

热力学封闭系统从一个平衡态可逆地变到另一个平衡态时，可以不作非体积功。将 $\delta W'_r=0$，$p_{amb}=p$ 及 $\delta Q_r=TdS$ 代入热力学第一定律公式：$dU=\delta Q-p_{amb}dV+\delta W'$ 得

$$dU=TdS-pdV \tag{3.8.1}$$

此式为热力学第一定律和第二定律的综合式。从此式出发还可以得出另外的三个方程式。

由焓的定义式 $H=U+pV$，因 $dH=dU+pdV+Vdp$，将式(3.8.1)代入，得

$$dH=TdS+Vdp \tag{3.8.2}$$

由亥姆霍兹函数的定义式 $A = U - TS$，因 $dA = dU - TdS - SdT$，将式(3.8.1)代入，得

$$dA = -SdT - pdV \tag{3.8.3}$$

由吉布斯函数的定义式 $G = U + pV - TS$，因 $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$，将式(3.8.1)代入，得

$$dG = -SdT + Vdp \tag{3.8.4}$$

式(3.8.1)至式(3.8.4)称为**热力学基本方程**。

从推导可知，热力学基本方程的适用条件为封闭的热力学平衡系统的可逆过程。它不仅适用于无相变化、无化学变化的平衡系统(纯物质或多组分、单相或多相)发生的单纯 pVT 变化的可逆过程，也适用于相平衡和化学平衡系统同时发生 pVT 变化及相变化和化学变化的可逆过程。

状态函数的变化只取决于状态的变化，故从同一始态到同一末态间不论过程是否可逆，状态函数的变化均可由热力学基本方程计算，但积分时要找出可逆途径中平衡态时 $V-p$ 及 $T-S$ 间的函数关系。

热力学基本方程是热力学中重要的公式，有着广泛的应用，应掌握公式的适用条件及用法。

本节及下两节将介绍热力学基本方程的不同用法。

2. 由热力学基本方程计算纯物质 pVT 变化过程的 ΔA，ΔG

在四个热力学基本方程中常用到式(3.8.3)和式(3.8.4)，特别是后者。

在恒温下，两式分别变成

$$dA_T = -pdV \tag{3.8.5}$$

$$dG_T = Vdp \tag{3.8.6}$$

对气态物质，应用状态方程可积分计算。

理想气体，将 $pV = nRT$ 代入上式，积分得

$$\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -nRT\ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = nRT\ln(p_2/p_1)$$

两式分别为(3.7.10)及式(3.7.11)。

对凝聚态物质，因物质的等温压缩率很小，体积可以认为不变

$$\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \approx 0 \tag{3.8.7}$$

$$\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p \approx V\Delta p \tag{3.8.8}$$

在压力改变不大时 $\Delta G_T \approx V\Delta p \approx 0$。压力改变较大时，$\Delta G$ 不容忽略。

凝聚态间的化学反应若各反应物及各产物均为纯态时，在恒温改变压力，每一种纯物质均有 $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p$，则在恒温下摩尔反应吉布斯函数随压力的变化可表示成

$$\mathrm{d}\Delta_r G_m = \Delta_r V_m \mathrm{d}p$$

其中 $\Delta_r V_m = \sum_B \nu_B V_m^*(B) = -aV_m^*(A) - bV_m^*(B) + yV_m^*(Y) + zV_m^*(Z)$ 为摩尔反应系统体积的变化。

在各物质的压力均从标准压力 $p^\ominus$ 变至某一压力 p 时，则在压力 p 下的摩尔反应吉布斯函数为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + \int_{p^\ominus}^{p} \Delta_r V_m \mathrm{d}p = \Delta_r G_m^\ominus + \Delta_r V_m (p - p^\ominus)$$

凝聚系统 $\Delta_r V_m \approx 0$，在 p 与 $p^\ominus$ 相差不太大时，有

$$\Delta_r G_m \approx \Delta_r G_m^\ominus$$

这一关系在上节曾作介绍。

纯物质恒容变温过程： $\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T$

及恒压变温过程： $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T$

这里 S 是系统的熵值。由于熵的绝对值不知，故不能用规定熵值代入积分。

但是在讨论恒压下温度对于相变化、化学变化过程吉布斯函数变的影响时，对相变前后、化学变化前后的各物质均应用上式，可得

$$\mathrm{d}\Delta G = -\Delta S \mathrm{d}T \tag{3.8.9a}$$

式中 ΔG，ΔS 分别为相变过程或化学变化过程的吉布斯函数变和熵变。在这种情况下，即可以应用上式积分得

$$\Delta G(T_2) - \Delta G(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S \mathrm{d}T \tag{3.8.9b}$$

ΔS 为 T 的函数。

例 3.8.1 石墨和金刚石在 25 ℃，100 kPa 下的有关数据如下。从下面数据可知在 25

℃,100 kPa 下,反应 C(石墨)–C(金刚石)不能自发进行。根据平衡移动原理,增加压力则有可能进行。问:

(1) 在 25 ℃时施加多大压力,才能使反应变为可能;

(2) 为了提高转化速率,若使反应在 1700 K 下进行,最少需要多大压力。假设:在所讨论的温度压力范围内,密度不随温度、压力改变,c_p(石墨)$\approx c_p$(金刚石)。

物质	$\dfrac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	$\dfrac{\Delta_f G_m^{\ominus}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	$\dfrac{S_m^{\ominus}}{\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}$	$\dfrac{\rho}{\mathrm{kg\cdot m^{-3}}}$
C(石墨)	0	0	5.740	2.260×10^3
C(金刚石)	1.897	2.900	2.38	3.515×10^3

解:将热力学基本方程(3.8.4)应用于每一相的变温变压过程:

$$\mathrm{d}G_m(\text{石墨}) = -S_m(\text{石墨})\mathrm{d}T + V_m(\text{石墨})\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}G_m(\text{金刚石}) = -S_m(\text{金刚石})\mathrm{d}T + V_m(\text{金刚石})\mathrm{d}p$$

令 $\Delta_r G_m = G_m(\text{金刚石}) - G_m(\text{石墨})$,$\Delta_r S_m = S_m(\text{金刚石}) - S_m(\text{石墨})$,$\Delta_r V_m = V_m(\text{金刚石}) - V_m(\text{石墨})$,则有

$$\mathrm{d}\Delta_r G_m = -\Delta_r S_m \mathrm{d}T + \Delta_r V_m \mathrm{d}p$$

(1) 25℃,标准压力 $p^{\ominus}$下,C(石墨)= C(金刚石):

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{金刚石}) - \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{石墨}) = 2.900\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} > 0$$

上述变化不能进行。

在 25℃将压力从 $p^{\ominus}$增至 p,积分 $\Delta_r G_m(p) - \Delta_r G_m^{\ominus} = \int_{p^{\ominus}}^{p} \Delta_r V_m \mathrm{d}p$ 得

$$\Delta_r G_m(p) = \Delta_r G_m^{\ominus} + \Delta_r V_m (p - p^{\ominus})$$

若要石墨变为金刚石能够在 25℃,压力 p 下进行,必须 $\Delta_r G_m(p) < 0$。

将 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 2.900\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,$\Delta_r V_m = \{1/\rho(\text{金刚石}) - 1/\rho(\text{石墨})\} \times M(\mathrm{C}) = (1/3.515\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}} - 1/2.260\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}) \times 12.011\times10^{-3}\ \mathrm{kg^3\cdot mol^{-1}} = -1.898\times10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$ 及 $p^{\ominus} = 100\ \mathrm{kPa}$ 代入 $\Delta_r G_m(p) < 0$,则得

$$0 < \Delta_r G_m^{\ominus} + \Delta_r V_m (p - p^{\ominus})$$

即
$$p > -\Delta_r G_m^{\ominus}/\Delta_r V_m + p^{\ominus}$$

得
$$p > -2.900\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}/-1.898\times10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} + 10^5\ \mathrm{Pa}$$

$$p > 1.528\ \mathrm{GPa}$$

1.528 GPa 约为大气压力的 1.5 万倍。

(2) 在标准压力下温度从 $T_0 = 298.15$ K 到 $T = 1700$ K,对 $\mathrm{d}\Delta_r G_m^{\ominus} = -\Delta_r S_m^{\ominus}\mathrm{d}T$ 积分:

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) - \Delta_r G_m^{\ominus}(T_0) = -\int_{T_0}^{T} \Delta_r S_m^{\ominus} \mathrm{d}T$$

因 C_p(金刚石)$\approx C_p$(石墨),即 $\Delta C_{p,m} \approx 0$,故相变过程 $\Delta_r H_m^{\ominus}$、$\Delta_r S_m^{\ominus}$ 均不随温度变化,故

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \Delta_r G_m^{\ominus}(T_0) - \Delta_r S_m^{\ominus}(T - T_0)$$

将 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T_0) = 2.900\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,$\Delta_r S_m^{\ominus} = S_m^{\ominus}(\text{金刚石}) - S_m^{\ominus}(\text{石墨}) = (2.38 - 5.740)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} =$

3.36 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$T=1700$ K、$T_0=298.15$ K 代入得

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=2.900\times10^3 \text{ kJ}-(-3.36)\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(1700-298.15)\text{K}^{-1}$$
$$=7.610 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

此 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 还可以由公式 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=\Delta_r H_m-T\Delta_r S_m^{\ominus}$ 求得。$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)>0$ 说明在 $T=1700$ K 及 $p=100$ kPa 下，相变不能进行。

同上类似可以求得在 $T=1700$ K 下，当

$$p>-\Delta_r G_m^{\ominus}(T)/\Delta_r V_m+p^{\ominus}$$

即
$$p>-7.610\times10^3 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/(-1.898\times10^{-6})\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}+10^5 \text{ Pa}$$
$$p>4.010 \text{ GPa}$$

实际上此问可直接应用 $d\Delta_r G_m=-\Delta_r S_m dT+\Delta_r V_m dp$ 式积分，温度从 $T_0=298.15$ K 至 $T=1700$ K，压力从 $p^{\ominus}$ 至 p：

$$\Delta_r G_m(T,p)-\Delta_r G_m^{\ominus}(T_0)=-\int_{T_0}^{T}\Delta_r S_m^{\ominus}dT+\int_{p^{\ominus}}^{p}\Delta_r V_m dp$$

因 $\Delta_r S_m$、$\Delta_r V_m$ 均视为定值：

$$\Delta_r G_m(T,p)=\Delta_r G_m^{\ominus}(T_0)-\Delta_r S_m^{\ominus}(T-T_0)+\Delta_r V_m(p-p^{\ominus})$$

要使变化能进行，必须 $\Delta_r G_m(T,p)<0$，即

$$p>-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(T_0)}{\Delta_r V_m}+\frac{\Delta_r S_m^{\ominus}(T-T_0)}{\Delta_r V_m}+p^{\ominus}$$

同样求得 $p>4.010$ GPa。

*3. 多组分多相平衡系统恒温变压过程中的应用

热力学基本方程也适用于相平衡系统和化学平衡系统同时发生 pVT 变化及相变化和化学变化的可逆过程。这里以相平衡系统为例。

例 3.8.2 已知在 100 ℃ 下水 H_2O(l) 的饱和蒸气压为 101.325 kPa，摩尔蒸发焓为 40.668 $kJ\cdot mol^{-1}$。

在置于 100 ℃ 恒温槽中的气缸内有始态为 135.1 kPa 的 N_2(g) 和 H_2O(g) 的混合气体 100 dm^3，其中 H_2O(g) 正好饱和。将此系统在 100℃ 下恒温可逆压缩到末态压力为 168.875 kPa 的平衡态，求过程的 Q、W、ΔU，ΔH，ΔS，ΔA，ΔG。

解： 压缩过程中 H_2O(g) 的分压一直不变，$p(H_2O)=101.325$ kPa。N_2(g) 的分压增大，系统体积缩小。H_2O(g) 部分凝结成 H_2O(l)。先由始态总压 $p_1=135.1$ kPa，体积 $V_1=100$ dm^3，及末态总压 $p_2=168.875$ kPa，求出末态体积 V_2 及过程中凝结出的 H_2O(l) 的物质的量 $\Delta n(H_2O,l)$。

始末态 N_2(g) 的分压为

$$p_1(N_2)=p_1-p(H_2O)=(135.1-101.325)\text{ kPa}=33.775\text{ kPa}$$
$$p_2(N_2)=p_2-p(H_2O)=(168.875-101.325)\text{ kPa}=67.55\text{ kPa}$$

因 $p_2(N_2)V_2=p_1(N_2)V_1$，得末态体积为

$$V_2=\{p_1(N_2)/p_2(N_2)\}V_1=(33.775/67.55)\times100\text{ dm}^3=50\text{ dm}^3$$

凝结成 $H_2O(l)$ 的物质的量为

$$\begin{aligned}\Delta n(H_2O,l) &= -\Delta n(H_2O,g) = -\{p(H_2O)V_2/RT - p(H_2O)V_1/RT\} \\ &= -p(H_2O)\Delta V/RT = \{-101.325\ kPa \times (50-100)dm^3/8.315\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} \times 373.15\ K\} \\ &= 1.633\ mol\end{aligned}$$

于是 $\Delta H = \Delta n(H_2O,l)\{-\Delta_{vap}H_m(H_2O)\} = 1.633\ mol \times (-40.668)\ kJ\cdot mol^{-1}$
$= -66.41\ kJ$

因 $\Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1 = (168.875 \times 50 - 135.1 \times 100)\ J$
$= -5.066\ kJ$

故 $\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \{-66.41 - (-5.07)\}kJ = -61.34\ kJ$

在应用热力学基本方程式(3.8.3)及式(3.8.4)求恒温可逆过程的 $\Delta A,\Delta G$ 时需要找出过程中 $p-V$ 间的函数关系。

由 $\{p - p(H_2O)\}V = p_1(N_2)V_1$，可得

$$p = \{p_1(N_2)V_1\}/V + p(H_2O)$$

及

$$V = \{p_1(N_2)V_1\}/\{p - p(H_2O)\}$$

可求得

$$\begin{aligned}\Delta A &= -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2}\left\{\frac{p_1(N_2)V_1}{V} + p(H_2O)\right\}\mathrm{d}V \\ &= -p_1(N_2)V_1\ln(V_2/V_1) - p(H_2O)(V_2 - V_1) \\ &= -33.775\ kPa \times 100\ dm^3\ln(50/100) - 101.325\ kPa \times (50-100)dm^3 \\ &= 7.407\ kJ\end{aligned}$$

$$W = \Delta A$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \int_{p_1}^{p_2}\frac{p_1(N_2)V_1}{p - p(H_2O)}\mathrm{d}p = p_1(N_2)V_1\ln\frac{p_2 - p(H_2O)}{p_1 - p(H_2O)} \\ &= 33.775\ kPa \times 100\ dm^3\ln\left(\frac{168.875 - 101.325}{135.1 - 101.325}\right) = 2.341\ kJ\end{aligned}$$

可逆过程 W 为可逆功，故可逆热

$$Q = \Delta U - W = (-61.34 - 7.407)kJ = -68.75\ kJ$$

$$\Delta S = Q/T = -68.75 \times 10^3\ J/373.15\ K = -184.2\ J\cdot K^{-1}$$

说明：上面为了练习热力学基本方程的应用，分别求出 ΔA 及 ΔG。实际上只要求出其中一个，另一个可按 $\Delta G = \Delta A + \Delta(pV)$ 很方便的得出。

在计算 ΔG 时，还可根据 $\Delta G = \Delta G(H_2O) + \Delta G(N_2)$。现 $H_2O(g)$ 与 $H_2O(l)$ 处于相平衡 $\Delta G(H_2O) = 0$，故

$$\Delta G = \Delta G(N_2) = n(N_2)RT\ln\{p_2(N_2)/p_1(N_2)\}$$

这与上面的 ΔG 公式是相同的。

本题也可以在求出 $\Delta H,\Delta U$ 后，先求 ΔS：

$$\Delta S = \Delta S(H_2O) + \Delta S(N_2)$$

$$-\frac{\Delta n(H_2O,l)\cdot(-\Delta_{vap}H_m)}{T}-n(N_2)R\ln\frac{p_2(N_2)}{p_1(N_2)}$$

$$=\left\{\frac{1.633\times(-40.668\times10^3)}{373.15}-\frac{33.775\times100}{373.15}\ln\left(\frac{67.55}{33.775}\right)\right\}J\cdot K^{-1}$$

$$=-184.2\ J\cdot K^{-1}$$

然后根据 $Q=T\Delta S, W=\Delta U-Q, \Delta A=W, \Delta G=\Delta A+\Delta(pV)$,即可求出其它物理量。

§3.9 克拉佩龙方程

热力学基本方程最重要的应用之一是推导出纯物质两相平衡时,压力和温度之间的函数关系。

1. 克拉佩龙方程

现讨论纯物质B在 α 相和 β 相之间的两相平衡,α 相和 β 相可以分别是固、液、气中的任何一种,也可以是两种不同的晶型。纯物质单相的状态是由两个变量决定的,因而状态函数也是两个变量的函数。

根据吉布斯函数判据式(3.7.6),在两相平衡温度 T 和 p 下,两相的摩尔吉布斯函数应当相等,$G_m(\alpha)=G_m(\beta)$。如上所示,当两相平衡温度改变了 dT,平衡压力改变了 dp,两相的摩尔吉布斯函数分别改变了 $dG_m(\alpha)$ 和 $dG_m(\beta)$,若两相仍成平衡时必然改变后的摩尔吉布斯函数仍然相等,$G_m(\alpha)+dG_m(\alpha)=G_m(\beta)+dG_m(\beta)$。因而 $dG_m(\alpha)=dG_m(\beta)$。

T,p $\qquad$ $B(\alpha) \xrightleftharpoons{平衡} B(\beta)$

$\qquad\qquad$ $G_m(\alpha) \qquad G_m(\beta)$

$\qquad\qquad$ $\downarrow dG_m(\alpha) \qquad \downarrow dG_m(\beta)$

$T+dT, p+dp$ $\qquad$ $B(\alpha) \xrightleftharpoons{平衡} B(\beta)$

$\qquad\qquad$ $G_m(\alpha)+dG_m(\alpha) \qquad G_m(\beta)+dG_m(\beta)$

将热力学基本方程式(3.8.4)应用于每一个相,有

$$dG_m(\alpha)=-S_m(\alpha)dT+V_m(\alpha)dp$$
$$dG_m(\beta)=-S_m(\beta)dT+V_m(\beta)dp$$

令 $\Delta_\alpha^\beta S_m=S_m(\beta)-S_m(\alpha)$,$\Delta_\alpha^\beta V_m=V_m(\beta)-V_m(\alpha)$,得

$$\frac{dT}{dp}=\frac{\Delta_\alpha^\beta V_m}{\Delta_\alpha^\beta S_m}$$

又因为 $\Delta_\alpha^\beta S_m = \Delta_\alpha^\beta H_m / T$，最后得

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_\alpha^\beta V_m}{\Delta_\alpha^\beta H_m} \tag{3.9.1}$$

此式即**克拉佩龙**(Clapeyron B P E)**方程**。它表示了纯物质两相平衡时温度与压力变化的函数关系。

纯物质单相时，温度、压力均可独立变化，但在两相平衡共存时，由于有摩尔吉布斯函数相等的限制，温度、压力两个变量中只有一个变量能独立改变，另一个变量则是这一个变量的函数。如果另一个变量也要独立改变，则必然有一个相消失而不能两相共存。

2. 固－液平衡、固－固平衡积分式

熔化平衡、晶型转变平衡的共同点是两相均为凝聚态，摩尔相变体积差 $\Delta_\alpha^\beta V_m$ 很小，熔化平衡 $\Delta_{fus} H_m$ 很大，因而 dT/dp 很小，说明外压对熔点的影响很小；晶型转变平衡 $\Delta_{trs} H_m$ 较小，因而 dT/dp 较熔化平衡的为大。

以熔化平衡为例。将式(3.9.1)整理成

$$\frac{dT}{T} = \frac{\Delta_{fus} V_m}{\Delta_{fus} H_m} dp$$

近似认为 $\Delta_{fus} V_m$，$\Delta_{fus} H_m$ 与温度、压力无关，积分，压力从 p_1 至 p_2，温度从 T_1 至 T_2，得

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{fus} V_m}{\Delta_{fus} H_m}(p_2 - p_1) \tag{3.9.2}$$

令 $\Delta p = p_2 - p_1$，$\Delta T = T_2 - T_1$，则 $T_2 = T_1 + \Delta T$，$\ln(T_2/T_1) = \ln(1 + \Delta T/T_1)$。若压力改变后，熔点改变不大时，因 $\ln(1 + \Delta T/T_1) \approx \Delta T/T_1$，故式(3.9.2)变为

$$\Delta T = T_1 \frac{\Delta_{fus} V_m}{\Delta_{fus} H_m} \Delta p \tag{3.9.3}$$

若将式(3.9.1)右侧的 T 近似视为不变，将该式积分即可直接得出上式。

熔化过程 $\Delta_{fus} H_m > 0$，从式(3.9.1)可以看出：当熔化后体积增大即 $\Delta_{fus} V_m > 0$，增大压力，则熔点升高，大多数物质具有这一性质；当熔化后体积缩小即 $\Delta_{fus} V_m < 0$，增大压力，则熔点降低，少数物质如水等具有这一性质。

熔化平衡、晶型转变平衡的特点是 dT/dp 近似为定值，相平衡温度与压力近似成直线关系。

例 3.9.1 已知100 kPa下冰的熔点为0 ℃。在此条件下冰的质量熔化焓 $\Delta_{fus}h=333.3\ J\cdot g^{-1}$。冰 $H_2O(s)$和水 $H_2O(l)$的密度分别为 $\rho(s)=0.9168\ g\cdot cm^{-3}$，$\rho(l)=0.9998\ g\cdot cm^{-3}$。问将外压增至15 MPa时，冰的熔点为多少？

解：冰和水的质量体积(比体积)分别为 $v(s)=1/\rho(s)$，$v(l)=1/\rho(l)$，熔化过程质量体积差 $\Delta v=v(l)-v(s)=1/\rho(l)-1/\rho(s)=-0.090\ 55\times10^{-6}\ m^3\cdot g^{-1}$。

因 $\Delta_{fus}V_m/\Delta_{fus}H_m=\Delta_{fus}v/\Delta_{fus}h$，将 $T_1=273.15\ K$，$\Delta p=(15-0.1)\times10^6\ Pa=14.9\times10^6\ Pa$代入式(3.9.3)得

$$\Delta T=T_1\frac{\Delta_{fus}v}{\Delta_{fus}h}\Delta p=273.15\ K\times\frac{-0.090\ 55\times10^{-6}m^3\cdot g^{-1}}{333.3\ J\cdot g^{-1}}\times14.9\times10^6\ Pa$$
$$=-1.106\ K$$

故在15 MPa下冰的熔点 $t_2=-1.106$ ℃。

或应用式(3.9.2)：

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{\Delta_{fus}v}{\Delta_{fus}h}(p_2-p_1)=\frac{-0.09055\times10^{-6}m^3\cdot g^{-1}}{333.3\ J\cdot g^{-1}}\times14.9\times10^6\ Pa$$
$$=-4.048\times10^{-3}$$

$T_2/T_1=0.99596$

$T_2=272.046\ K$　　　　$t_2=-1.104$ ℃

3. 液-气、固-气平衡的蒸气压方程——克劳修斯-克拉佩龙方程

蒸发平衡、升华平衡的共同特点是其中的一个相为气相。

以蒸发平衡为例。将式(3.9.1)写成如下形式

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta_{vap}V_m}$$

$\Delta_{vap}H_m>0$，$\Delta_{vap}V_m=V_m(g)-V_m(l)>0$，故 $dp/dT>0$，表明温度升高，液体的饱和蒸气压增大。随 T 增大，$\Delta_{vap}H_m$ 减小，但 $\Delta_{vap}V_m$ 减少得更快，导致dp/dT随温度升高而增大。

在远低于临界温度下，若 $V_m(g)\gg V_m(l)$，近似有 $\Delta_{vap}V_m\approx V_m(g)$。如果饱和蒸气的摩尔体积近似用理想气体状态方程描述，$V_m(g)=RT/p$，代入上式，得

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2/p}$$

即

$$\frac{d\ln p}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}\qquad(3.9.4)$$

此即**克劳修斯-克拉佩龙方程**的微分式。

若在两不同温度 T_1, T_2 间 $\Delta_{vap}H_m$ 可视为定值，将上式积分即可得到克劳修斯－克拉佩龙方程的最简单的定积分式

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \tag{3.9.5}$$

式中 p_2, p_1 分别为温度 T_1, T_2 下蒸发平衡时的压力，即饱和蒸气压。

若已知液体在两个温度下的饱和蒸气压，即可应用上式求得液体的摩尔蒸发焓。若已知液体的摩尔蒸发焓及某一温度下的饱和蒸气压或某外压下的沸点，则可应用上式求得液体另一温度下的饱和蒸气压或另一外压下的沸点。

$\Delta_{vap}H_m$ 为定值时，式(3.9.4)的不定积分式为

$$\ln p = -\Delta_{vap}H_m/RT + C \tag{3.9.6}$$

积分常数 C 可由 $\Delta_{vap}H_m$ 及某一定温度下液体的饱和蒸气压来确定。

对某液体若有一系列不同温度下饱和蒸气压的数据，作 $\ln p - 1/T$ 图，可得一直线，由此直线的斜率及截距即可求得液体的 $\Delta_{vap}H_m$ 及式(3.9.6)中的 C。

应当指出，由克劳修斯－克拉佩龙方程的微分式(3.9.4)导出积分式(3.9.5)、式(3.9.6)的前提是假设液体的摩尔蒸发焓不随温度改变，这一假设只在温度间隔不大时才近似成立。因此要想得出温度适用范围较广、较精确的蒸气压方程积分式，必须考虑摩尔相变焓与温度的函数关系。何况微分式(3.9.4)也还作出了近似假设。

克劳修斯－克拉佩龙方程给出了液体饱和蒸气压与温度的函数关系，或者说给出了液体的沸点与外压的函数关系，因此甚为重要①。

此外，在工程上还广泛使用与实验数据符合较好的经验方程——**安托万(Antoine)方程**，其形式如下：

$$\lg p = A - B/(t + C) \tag{3.9.7}$$

式中 A, B, C 是与物质有关的特性常数，称为安托万常数，可从有关手册中查到。使用安托万方程应注意适用的温度范围。例如

甲苯　$$\lg\frac{p}{p_a} = 9.07954 - \frac{1344.800}{t/℃ + 219.48} \qquad (t = 6 \sim 137\ ℃)$$

苯　$$\lg\frac{p}{p_a} = 9.03055 - \frac{1211.033}{t/℃ + 220.790} \qquad (t = 8 \sim 103\ ℃)$$

---

① 在缺乏摩尔蒸发焓数据时，可用经验规则估算　对非极性液体在正常沸点 T_b 时

$$\Delta_{vap}H_m/T_b = \Delta_{vap}S_m \approx 88\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

此近似规则称为**特鲁顿(Trouton F T)规则**。

*4. 外压对液体饱和蒸气压的影响

在讨论一定温度下纯液体液气两相平衡时液体的压力即等于其饱和蒸气压，但是如果气相中有不溶于该液体的其它惰性气体存在时，液体所承受的压力就要大于液体的饱和蒸气压，所以要讨论外压对液体饱和蒸气压的影响。

如图 3.9.1 所示，在耐压容器中有一刚性半透膜，膜的两侧分别为某纯液体及其蒸气。半透膜的作用是只允许蒸气分子透过而不允许液体分子透过。液体一侧有一活塞用以改变液体承受的压力。外压即为液体的压力。整个系统维持温度 T 恒定。

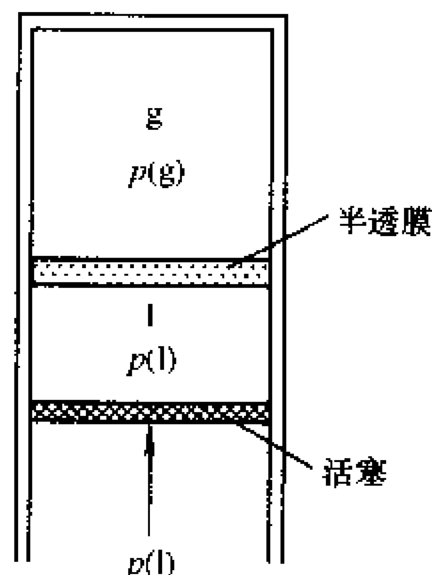


图 3.9.1 外压对液体饱和蒸气压的影响

若在外压 $p(\mathrm{l})$ 下液体的饱和蒸气压为 $p(\mathrm{g})$，根据纯物质液－气平衡时的条件，液体的摩尔吉布斯函数 $G_\mathrm{m}(\mathrm{l})$ 与气体的摩尔吉布斯函数 $G_\mathrm{m}(\mathrm{g})$ 相等，即

$$G_\mathrm{m}(\mathrm{g}) = G_\mathrm{m}(\mathrm{l})$$

当外压改变了 $\mathrm{d}p(\mathrm{l})$ 引起液体摩尔吉布斯函数改变了 $\mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{l})$ 变至 $G_\mathrm{m}(\mathrm{l}) + \mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{l})$，同时饱和蒸气压力必然改变了 $\mathrm{d}p(\mathrm{g})$，使气体摩尔吉布斯函数改变 $\mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{g})$ 变至 $G_\mathrm{m}(\mathrm{g}) + \mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{g})$，并且两相的摩尔吉布斯函数仍然相等：

$$G_\mathrm{m}(\mathrm{g}) + \mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{g}) = G_\mathrm{m}(\mathrm{l}) + \mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{l})$$

达到新的液－气平衡。可见

$$\mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{g}) = \mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{l})$$

根据热力学基本方程式(3.8.4) $\mathrm{d}G_\mathrm{m} = -S_\mathrm{m}\mathrm{d}T + V_\mathrm{m}\mathrm{d}p$，在恒温下 $\mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{l}) = V_\mathrm{m}(\mathrm{l})\mathrm{d}p(\mathrm{l})$，$\mathrm{d}G_\mathrm{m}(\mathrm{g}) = V_\mathrm{m}(\mathrm{g})\mathrm{d}p(\mathrm{g})$，于是

$$V_\mathrm{m}(\mathrm{g})\mathrm{d}p(\mathrm{g}) = V_\mathrm{m}(\mathrm{l})\mathrm{d}p(\mathrm{l})$$

即

$$\mathrm{d}p(\mathrm{g})/\mathrm{d}p(\mathrm{l}) = V_\mathrm{m}(\mathrm{l})/V_\mathrm{m}(\mathrm{g}) \tag{3.9.8}$$

此式表明，增加外压，液体的饱和蒸气压将增大。一般情况下，$V_\mathrm{m}(\mathrm{g}) \gg V_\mathrm{m}(\mathrm{l})$，故增加外压，液体的饱和蒸气压增加很小，外压增加不大时，通常可以忽略。在接近临界温度时，因 $V_\mathrm{m}(\mathrm{g})$ 仅稍大于 $V_\mathrm{m}(\mathrm{l})$，外压对液体饱和蒸气压的影响较显著。

若蒸气近似视为理想气体，$V_\mathrm{m}(\mathrm{g}) = RT/p(\mathrm{g})$，代入式(3.9.8)得

$$\mathrm{d}\ln p(\mathrm{g})/\mathrm{d}p(\mathrm{l}) = V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l})/RT \tag{3.9.9}$$

又因液体的等温压缩率很小，近似认为 $V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l})$ 不随 $p(\mathrm{l})$ 改变，对上式积分，$p_2(\mathrm{g})$，$p_1(\mathrm{g})$ 分别代表在外压 $p_1(\mathrm{l})$，$p_2(\mathrm{l})$ 下的饱和蒸气压：

$$\int_{p_1(\mathrm{g})}^{p_2(\mathrm{g})} \mathrm{d}\ln p(\mathrm{g}) = \int_{p_1(\mathrm{l})}^{p_2(\mathrm{l})} \frac{V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l})}{RT}\mathrm{d}p(\mathrm{l})$$

得

$$\ln\frac{p_2(\mathrm{g})}{p_1(\mathrm{g})} = \frac{V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l})\{p_2(\mathrm{l}) - p_1(\mathrm{l})\}}{RT} \tag{3.9.10}$$

上面只是理论上的推导。严格地说只允许气体透过的半透膜不易得到，气相中惰性气体的存在固然可以增大液体的压力，但惰性气体在液体中的溶解会影响液体的挥发性能，而在高压下不溶于液体的惰性气体可以说是不存在的。

例 3.9.2 已知汞 Hg 在 100 ℃ 时的饱和蒸气压为 36.40 Pa，密度为 13.352 $\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$。求 100 ℃ 外压分别为 1 MPa 和 10 MPa 时汞的饱和蒸气压。

解： Hg 的摩尔质量 $M = 200.59\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$，已知 $\rho(\mathrm{l}) = 13.352\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$，故 Hg(l) 的摩尔体积为

$$V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l}) = M/\rho(\mathrm{l}) = (200.59/13.352)\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}} = 15.023\ \mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}$$

现 $T = 373.15$ K，$p_1(\mathrm{l}) = 36.4$ Pa，$p_1(\mathrm{g}) = 36.4$ Pa，将 $p_2(\mathrm{l}) = 1$ MPa 及题给数据代入式 (3.9.10)

$$\ln\frac{p_2(\mathrm{g})}{p_1(\mathrm{g})} = \frac{V_{\mathrm{m}}(\mathrm{l})\{p_2(\mathrm{l}) - p_1(\mathrm{l})\}}{RT}$$

得

$$\ln\frac{p_2(\mathrm{g})}{36.4\ \mathrm{Pa}} = \frac{15.023 \times 10^{-6}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} \times (1 \times 10^6 - 36.4)\ \mathrm{Pa}}{8.315\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 373.15\ \mathrm{K}} = 4.842 \times 10^{-2}$$

故

$$p_2(\mathrm{g}) = 36.58\ \mathrm{Pa}$$

将 $p_3(\mathrm{l}) = 10$ MPa 及题给数据代入式 (3.9.10)，得

$$\ln\frac{p_3(\mathrm{g})}{36.4\ \mathrm{Pa}} = \frac{15.023 \times 10^{-6}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} \times (10 \times 10^6 - 36.4)\ \mathrm{Pa}}{8.315\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 373.15\ \mathrm{K}} = 0.04842$$

$$p_3(\mathrm{g}) = 38.21\ \mathrm{Pa}$$

§3.10 吉布斯－亥姆霍兹方程和麦克斯韦关系式

从热力学基本方程出发，应用数学原理还可以得出热力学状态函数之间的重要关系式。

1. 吉布斯－亥姆霍兹方程

若 z 为 x,y 的连续函数 $z=f(x,y)$，其全微分为

$$dz=(\partial z/\partial x)_y dx+(\partial z/\partial y)_x dy$$

以热力学基本方程式(3.8.1)$dU=TdS-pdV$ 为例，此式表明 $U=f(S,V)$，其全微分为

$$dU=(\partial U/\partial S)_V dS+(\partial U/\partial V)_S dV$$

与热力学基本方程对比可知

$$(\partial U/\partial S)_V=T \tag{3.10.1}$$

$$(\partial U/\partial V)_S=-p \tag{3.10.2}$$

这两个公式也可以由 $dU=TdS-pdV$ 直接得出，恒容下，$dU_V=TdS$，故 $(\partial U/\partial S)_V=T$，恒熵下 $dU_S=-pdV$，故$(\partial U/\partial V)_S=-p$。

由其它三个热力学基本方程式(3.8.2)$dH=TdS+Vdp$，式(3.8.3)$dA=-SdT-pdV$，式(3.8.4)$dG=-SdT+Vdp$，根据同样的原理可得

$$(\partial H/\partial S)_p=T \tag{3.10.3}$$

$$(\partial H/\partial p)_S=V \tag{3.10.4}$$

$$(\partial A/\partial T)_V=-S \tag{3.10.5}$$

$$(\partial A/\partial V)_T=-p \tag{3.10.6}$$

$$(\partial G/\partial T)_p=-S \tag{3.10.7}$$

$$(\partial G/\partial p)_T=V \tag{3.10.8}$$

在下面两个公式的推导中，将用到式(3.10.5)和式(3.10.7)。

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_V=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V-\frac{A}{T^2}=-\frac{S}{T}-\frac{A}{T^2}=-\frac{TS+A}{T^2}$$

因 $A+TS=U$，故得

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_V=-\frac{U}{T^2} \tag{3.10.9}$$

同理 $$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p-\frac{G}{T^2}=-\frac{S}{T}-\frac{G}{T^2}=-\frac{TS+G}{T^2}$$

因 $G+TS=H$，故得

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p=-\frac{H}{T^2} \tag{3.10.10}$$

式(3.10.9)和式(3.10.10)称为**吉布斯－亥姆霍兹方程**。这两个方程分别表示了 A/T 在恒容下随 T 的变化及 G/T 在恒压下随 T 的变化。

对于化学反应 $0=\sum_{B}\nu_{B}B$ 中标准状态下的每一种反应物及每一种产物均应用式(3.10.10),可以得到化学反应的相应公式[①]

$$\frac{d(\Delta_r G_m^\ominus/T)}{dT}=-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} \qquad (3.10.11)$$

如果任一物质 B 的摩尔定压热容 $C_{p,m}=a+bT+cT^2$,则化学反应的标准摩尔反应焓与温度的关系为式(2.10.7):

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta H_0+\Delta aT+\frac{1}{2}\Delta bT^2+\frac{1}{3}\Delta cT^3$$

将其代入式(3.10.11),积分

$$\int\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T}=-\int\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{T^2}dT$$

$$=-\int\left(\frac{\Delta H_0}{T^2}+\frac{\Delta a}{T}+\frac{1}{2}\Delta b+\frac{1}{3}\Delta cT\right)dT$$

得不定积分

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{T}=\frac{\Delta H_0}{T}-IR-\Delta a\ln T-\frac{1}{2}\Delta bT-\frac{1}{6}\Delta cT^2$$

式中 $-IR$ 为积分常数。

最后得化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数与温度的函数关系式为

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta H_0-IRT-\Delta aT\ln T-\frac{1}{2}\Delta bT^2-\frac{1}{6}\Delta cT^3$$

此即式(3.7.15)。

2. 麦克斯韦关系式

若 z 为 x,y 的连续函数 $z=f(x,y)$,其全微分为

$$dz=Mdx+Ndy$$

其中 $M=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$, $N=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$,因 $\left\{\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right\}_x=\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right\}_y$,故 $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x=\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$。

① 由于各物质均处在标准压力 $p^\ominus$ 下,故 $\Delta_r G_m^\ominus$ 只与温度有关,因而不必注明恒压。

根据这一原理，由 $dU = TdS - pdV$，得

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V \tag{3.10.12}$$

由 $dH = TdS + Vdp$，得

$$(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p \tag{3.10.13}$$

由 $dA = -SdT - pdV$，得

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V \tag{3.10.14}$$

由 $dG = -SdT + Vdp$，得

$$-(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p \tag{3.10.15}$$

这四个等式称为**麦克斯韦**(Maxwell J C)**关系式**。

麦克斯韦关系式把一些不能直接测量的量用易于直接测量的量表示出来，并应用于热力学关系式的推导中。例如恒温下压力对物质熵值的影响，就可以通过物质的体膨胀系数来计算。体膨胀系数 $\alpha_V = (\partial V/\partial T)_p/V$，故从式(3.10.15)可得

$$(\partial S/\partial p)_T = -V\alpha_V$$

例 3.10.1 已知25 ℃时液体汞 Hg(l)的体膨胀系数 $\alpha_V = 1.82\times10^{-4}\ \mathrm{K^{-1}}$，密度 $\rho = 13.534\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。设外压改变时液体汞的体积不变。求在 25℃ 压力从 100 kPa 增至 1 MPa 时，Hg(l)的 ΔU_m，ΔH_m，ΔS_m，ΔA_m 和 ΔG_m。

解：本题 $\Delta A_m \Delta G_m$，可以从热力学基本方程求出，但要求 ΔU_m 和 ΔH_m，无论应用基本方程，还是用函数关系式，均需知道 ΔS_m，故求 ΔS_m 是关键。

Hg 的摩尔质量 $M = 200.59\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$，Hg(l)的密度 $\rho = 13.534\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，故 Hg(l)的摩尔体积为

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{200.59\times10^{-3}\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{13.534\times10^3\ \mathrm{g\cdot m^{-3}}} = 14.82\times10^{-6}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

Hg(l) 在 25 ℃ 的 $\alpha_V = (\partial V/\partial T)_p/V = 1.82\times10^{-4}\ \mathrm{K^{-1}}$。根据麦克斯韦关系式(3.10.15)可知 $-(\partial S/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p$

$$dS_m = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dp = -V_m\times\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -V_m\alpha_V dp$$

设在 $p_1 = 100$ kPa，$p_2 = 1$ MPa 范围内，Hg(l)的摩尔体积和体膨胀系数均不随压力变化，积分上式，得所求

$$\Delta S_m = -\int_{p_1}^{p_2} V_m\alpha_V dp = V_m\alpha_V\Delta p$$

$$= 14.82\times10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}\times1.82\times10^{-4}\mathrm{K^{-1}}\times(1-0.1)\times10^6\ \mathrm{Pa}$$

$$= -2.43\times10^{-3}\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

下面对其余四个状态函数变均用热力学基本方程来求，注意 $dT=0, dV_m\approx0$

$$\Delta A_m = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV_m - 0$$

$$\Delta G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = V_m\Delta p = 14.82\times10^{-6}\,\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}\times(1-0.1)\times10^6\,\mathrm{Pa}$$

$$= 13.34\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta U_m = \int_{S_1}^{S_2} T dS_m = T\Delta S_m = 298.15\,\mathrm{K}\times(-2.43\times10^{-3})\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$= -0.72\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta H_m = \int_{S_1}^{S_2} T dS_m + \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = T\Delta S_m + V_m\Delta p$$

$$= \{298.15\times(-2.43\times10^{-3}) + 14.82\times10^{-6}\times(1-0.1)\times10^6\}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$= 12.62\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

对 $\Delta U_m, \Delta H_m$ 还可以从 $\Delta A_m, \Delta G_m$ 及 ΔS_m 由恒温过程的公式 $\Delta U_m = \Delta A_m + T\Delta S_m$，$\Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m$ 求得。

从此例题可以看出凝聚态物质在恒温下压力改变不是很大时，$\Delta U_m, \Delta S_m, \Delta A_m$ 极小，可以不必考虑，$\Delta H_m, \Delta G_m$ 一般可以忽略。

3. 热力学函数关系式的推导和证明

式(2.5.3)、式(2.5.9)和式(3.4.3)曾给出了单一聚集状态的纯物质或组成不变的物质其 U, H, S 的全微分：

$$dU = C_V dT + \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right\}dV$$

$$dH = C_p dT + \left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\}dp$$

$$dS = \frac{nC_{p,m}}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

式中 pVT 是状态参变量，$C_V, C_p, (\partial p/\partial T)_V, (\partial V/\partial T)_p$ 均是能够直接测量的量。因而这些公式均可用来由 p, V, T, C_V, C_p 等可测量分别计算如 $\Delta U, \Delta H$ 和 ΔS 等难以直接测量的量。

热力学中还有很多类似的公式如 $C_{p,m} - C_{V,m} = TV_m\alpha_V^2/\kappa_T$，$\mu_{J-T} = \{T(\partial V_m/\partial T)_p - V_m\}/C_{p,m}$等等，这些都是重要的公式。所有这些公式均可由上述热力学基本关系式或麦克斯韦关系式导出。

对化工类大学生，在学习本课程时并不要求熟练掌握这类公式的推导和证明，但要求认真了解或作某些初步推导。

推导和证明热力学函数关系式，主要应用状态函数的定义式、热力学基本方程式、麦克斯韦关系式及有关的数学公式。

对纯物质和组成不变的单相系统，状态函数 z 是两个独立变量 x，y 的函数 $z=f(x,y)$ 其全微分

$$dz=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$dz=0$ 时，$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=-\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$，故

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=-1 \qquad (3.10.16)$$

上述全微分式，当某状态函数 w 恒定时，有

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w \qquad (3.10.17)$$

这是两个常用的公式。

此外，还需要掌握一些简单关系式。如

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{C_V}{T} \qquad (3.10.18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{C_p}{T} \qquad (3.10.19)$$

这两个关系式可分别由恒容可逆过程 $\delta Q_V=TdS=C_VdT$，恒压可逆过程 $\delta Q_p=TdS=C_pdT$ 得出。

下面举几个例子。

例 3.10.2 求证：

(1) $dU=C_VdT+[T(\partial p/\partial T)_V-p]dV$

(2) 理想气体 $(\partial U/\partial V)_T=0$

(3) 范德华气体 $(\partial U/\partial V)_T=a/V^2$

证明： (1) 设 U 是 T，V 的函数，$U=U(T,V)$，其全微分

$$dU=(\partial U/\partial T)_V dT+(\partial U/\partial V)_T dV$$

根据 $(\partial U/\partial T)_V=C_V$，热力学基本方程 $dU=TdS-pdV$，式(3.10.17) $(\partial U/\partial V)_T=T(\partial S/\partial V)_T-p$ 及麦克斯韦关系式 $(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$，得

$$dU=C_VdT+[T(\partial p/\partial T)_V-p]dV$$

(2) $(\partial U/\partial V)_T=T(\partial p/\partial T)_V-p$

理想气体 $p=nRT/V$ $\qquad (\partial p/\partial T)_V=nR/V$

故 $$(\partial U/\partial V)_T = TnR/V - p = 0$$

(3) 范德华气体 $p = nRT/(V-nb) - a/V^2$

$$(\partial p/\partial T)_V = nR/(V-nb)$$

故
$$(\partial U/\partial V)_T = TnR/(V-nb) - p = p + a/V^2 - p$$
$$= a/V^2$$

因范德华常数 $a>0$,故范德华气体恒温膨胀时其热力学能增大。表明范德华气体分子间存在吸引力。

例 3.10.3 求证:

(1) $(\partial C_{p,m}/\partial p)_T = -T(\partial^2 V_m/\partial T^2)_p$

(2) 理想气体$(\partial C_{p,m}/\partial p)_T = 0$

证明: (1) $(\partial C_{p,m}/\partial p)_T = T\{\partial(C_{p,m}/T)/\partial p\}_T$

根据式(3.10.19)$C_{p,m}/T = (\partial S_m/\partial T)_p$ 得

$$(\partial C_{p,m}/\partial p)_T = T\{\partial(\partial S_m/\partial T)_p/\partial p\}_T$$
$$= T\{\partial(\partial S_m/\partial p)_T/\partial T\}_p$$

由麦克斯韦关系式 $$-(\partial S_m/\partial p)_T = (\partial V_m/\partial T)_p$$

故
$$(\partial C_{p,m}/\partial p)_T = -T\{\partial(\partial V_m/\partial T)_p/\partial T\}_p$$
$$= -T(\partial^2 V_m/\partial T^2)_p$$

(2) 理想气体 $V_m = RT/p$,$(\partial^2 V_m/\partial T^2)_p = 0$,

故 $$(\partial C_{p,m}/\partial p)_T = 0$$

例 3.10.4 求证:物质摩尔定压热容 $C_{p,m}$与摩尔定容热容 $C_{V,m}$之差为 $C_{p,m} - C_{V,m} = TV_m\alpha_V^2/\kappa_T$。

式中体膨胀系数 $\alpha_V = (\partial V/\partial T)_p/V$,等温压缩率 $\kappa_T = -(\partial V/\partial p)_T/V$。

证明: 由摩尔定压热容定义式 $C_{p,m} = (\partial H_m/\partial T)_p$ 及热力学基本方程 $dH_m = TdS_m + V_m dp$,可得式(3.10.19)

$$C_{p,m} = (\partial H_m/\partial T)_p = T(\partial S_m/\partial T)_p$$

由摩尔定容热容定义式 $C_{V,m} = (\partial U_m/\partial T)_V$ 及热力学基本方程 $dU_m = TdS_m - pdV_m$,可得式

$$C_{V,m} = (\partial U_m/\partial T)_V = T(\partial S_m/\partial T)_V$$

即 $$C_{p,m} - C_{V,m} = T\{(\partial S_m/\partial T)_p - (\partial S_m/\partial T)_V\}$$

设 S_m 为 T, V_m 的函数:

$$dS_m = (\partial S_m/\partial T)_V dT + (\partial S_m/\partial V_m)_T dV_m$$

根据式(3.10.17),可得

$$(\partial S_m/\partial T)_p = (\partial S_m/\partial T)_V + (\partial S_m/\partial V_m)_T(\partial V_m/\partial T)_p$$

于是 $$C_{p,m} - C_{V,m} = T(\partial S_m/\partial V_m)_T(\partial V_m/\partial T)_p$$

利用麦克斯韦关系式$(\partial S_m/\partial V_m)_T = (\partial p/\partial T)_V$,$p = f(T, V)$,由式(3.10.16)即

$(\partial p/\partial T)_V(\partial T/\partial V_m)_p(\partial V_m/\partial p)_T = -1$ 得

$$(\partial S_m/\partial V_m)_T = (\partial p/\partial T)_V = -(\partial V_m/\partial T)_p/(\partial V_m/\partial p)_T$$

代入 $C_{p,m} - C_{V,m} = T(\partial S_m/\partial V_m)_T(\partial V_m/\partial T)_p$，得

$$C_{p,m} - C_{V,m} = -T(\partial V_m/\partial T)_p^2/(\partial V_m/\partial p)_T$$

再由 $\alpha_V = (\partial V_m/\partial T)_p/V_m$ 及 $\kappa_T = -(\partial V_m/\partial p)_T/V_m$，得 $(\partial V_m/\partial T)_p = V_m\alpha_V$ 及 $(\partial V_m/\partial p)_T = -V_m\kappa_T$。最后得到

$$C_{p,m} - C_{V,m} = -TV_m\alpha_V^2/\kappa_T$$

习　题

3.1 卡诺热机在 $T_1 = 600$ K 的高温热源和 $T_2 = 300$ K 的低温热源间工作。求：

(1) 热机效率 η；

(2) 当向环境作功 $-W = 100$ kJ 时，系统从高温热源吸收的热 Q_1 及向低温热源放出的热 $-Q_2$。

答：(1) 0.5；(2) $Q_1 = 200$ kJ，$-Q_2 = 100$ kJ

3.2 卡诺热机在 $T_1 = 750$ K 的高温热源和 $T_2 = 300$ K 的低温热源间工作。求：

(1) 热机效率 η；

(2) 当从高温热源吸热 $Q_1 = 250$ kJ 时，系统对环境作的功 $-W$ 及向低温热源放出的热 $-Q_2$。

答：(1) 0.6；(2) $-W = 150$ kJ，$-Q_2 = 100$ kJ

3.3 卡诺热机在 $T_1 = 900$ K 的高温热源和 $T_2 = 300$ K 的低温热源间工作。求：

(1) 热机效率 η；

(2) 当向低温热源放热 $-Q_2 = 100$ kJ 时，系统从高温热源吸热 Q_1 及对环境所作的功 $-W$。

答：(1) 0.6667；(2) $Q_1 = 300$ kJ，$-W = 200$ kJ

***3.4** 试证明：在高温热源和低温热源间工作的不可逆热机与卡诺热机联合操作时，若令卡诺热机得到的功 W_r 等于不可逆热机作出的功 $-W$，假设不可逆热机的热机效率 η 大于卡诺热机的热机效率 η_r，其结果必然是有热量从低温热源流向高温热源，而违反热力学第二定律的克劳修斯说法。

3.5 高温热源温度 $T_1 = 600$ K，低温热源温度 $T_2 = 300$ K。今有 120 kJ 的热直接从高温热源传给低温热源，求此过程的 ΔS。

答：200 $J \cdot K^{-1}$

3.6 不同的热机工作于 $T_1 = 600$ K 的高温热源及 $T_2 = 300$ K 的低温热源之间。求下列三种情况下，当热机从高温热源吸热 $Q_1 = 300$ kJ 时，两热源的总熵变 ΔS。

(1) 可逆热机效率 $\eta = 0.5$；

(2) 不可逆热机效率 $\eta = 0.45$；

(3) 不可逆热机效率 $\eta = 0.4$。

答：(1) 0；(2) 50 $J\cdot K^{-1}$；(3) 100 $J\cdot K^{-1}$

3.7 已知水的比定压热容 $c_p=4.184\ J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$。今有 1 kg，10 ℃ 的水经下述三种不同过程加热成 100 ℃ 的水，求各过程的 ΔS_{sys}，ΔS_{amb} 及 ΔS_{iso}。

(1) 系统与 100 ℃ 热源接触；

(2) 系统先与 55 ℃ 热源接触至热平衡，再与 100 ℃ 热源接触；

(3) 系统先后与 40 ℃，70 ℃ 的热源接触至热平衡，再与 100 ℃ 热源接触。

答：(1) $\Delta S_{sys}=1155\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{amb}=-1009\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{iso}=146\ J\cdot K^{-1}$；

(2) $\Delta S_{sys}=1155\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{amb}=-1096\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{iso}=59\ J\cdot K^{-1}$；

(3) $\Delta S_{sys}=1155\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{amb}=-1103\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{iso}=52\ J\cdot K^{-1}$

3.8 已知氮(N_2，g)的摩尔定压热容与温度的函数关系为

$$C_{p,m}=\{27.32+6.226\times10^{-3}(T/K)-0.9502\times10^{-6}(T/K)^2\}J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

将始态为 300 K，100 kPa 下 1 mol 的 $N_2(g)$ 置于 1000 K 的热源中，求下列二过程(1) 经恒压过程；(2) 经恒容过程达到平衡态时的 Q，ΔS 及 ΔS_{iso}。

答：(1) $Q=21.65$ kJ，$\Delta S=36.82\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{iso}=15.17\ J\cdot K^{-1}$；

(2) $Q=15.83$ kJ，$\Delta S=26.81\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{iso}=10.98\ J\cdot K^{-1}$

3.9 始态为 $T_1=300$ K，$p_1=200$ kPa 的某双原子理想气体 1 mol，经下列不同途径变化到 $T_2=300$ K，$p_2=100$ kPa 的末态。求各步骤及途径的 Q，ΔS。

(1) 恒温可逆膨胀；

(2) 先恒容冷却至使压力降至 100 kPa，再恒压加热至 T_2；

(3) 先绝热可逆膨胀到使压力降至 100 kPa，再恒压加热至 T_2。

答：(1) $Q=1.729$ kJ，$\Delta S=5.76\ J\cdot K^{-1}$；

(2) $Q_1=-3.118$ kJ，$\Delta S_1=-14.41\ J\cdot K^{-1}$；

$Q_2=4.365$ kJ，$\Delta S_2=20.17\ J\cdot K^{-1}$；

$Q=1.247$ kJ，$\Delta S=5.76\ J\cdot K^{-1}$；

(3) $Q_1=0$，$\Delta S_1=0$；

$Q=Q_2=0.224$ kJ，$\Delta S=\Delta S_2=5.76\ J\cdot K^{-1}$

3.10 1 mol 理想气体在 $T=300$ K 下，从始态 100 kPa 经下列各过程，求 Q，ΔS 及 ΔS_{iso}。

(1) 可逆膨胀到末态压力 50 kPa；

(2) 反抗恒定外压 50 kPa 不可逆膨胀至平衡态；

(3) 向真空自由膨胀至原体积的 2 倍。

答：(1) $Q=1.729$ kJ，$\Delta S=5.763\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{iso}=0$；

(2) $Q=1.247$ kJ，$\Delta S=5.763\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{iso}=1.606\ J\cdot K^{-1}$；

(3) $Q=0$，$\Delta S=5.763\ J\cdot K^{-1}$，$\Delta S_{iso}=5.763\ J\cdot K^{-1}$

3.11 某双原子理想气体从 $T_1=300$ K，$p_1=100$ kPa，$V_1=100\ dm^3$ 的始态，经不同过程变化到下述状态，求各过程的 ΔS。

(1) $T_2=600$ K，$V_2=50\ dm^3$；

(2) $T_2=600$ K，$p_2=50$ kPa；

(3) $p_2=150$ kPa, $V_2=200$ dm^3。

答:(1) 34.66 J·K^{-1};(2) 103.97 J·K^{-1};(3) 114.65 J·K^{-1}

3.12 2 mol 双原子理想气体从始态 300 K,50 dm^3,先恒容加热至 400 K,再恒压加热至体积增大到 100 dm^3,求整个过程的 Q,W,ΔU,ΔH 及 ΔS

答:$Q=27.44$ kJ;$W=-6.652$ kJ;$\Delta U=20.79$ kJ;
$\Delta H=29.10$ kJ;$\Delta S=52.30$ J·K^{-1}

3.13 4 mol 单原子理想气体从始态 750 K,150 kPa,先恒容冷却使压力降至 50 kPa,再恒温可逆压缩至 100 kPa。求整个过程的 Q,W,ΔU,ΔH,ΔS.

答:$Q=-30.71$ kJ;$W=5.763$ kJ;$\Delta U=-24.94$ kJ;
$\Delta H=-41.57$ kJ;$\Delta S=-77.86$ J·K^{-1}

3.14 3 mol 双原子理想气体从始态 100 kPa,75 dm^3,先恒温可逆压缩使体积缩小至 50 dm^3,再恒压加热至 100 dm^3。求整个过程的 Q,W,ΔU,ΔH 及 ΔS。

答:$Q=23.21$ kJ;$W=-4.46$ kJ;$\Delta U=18.75$ kJ;
$\Delta H=26.25$ kJ;$\Delta S=50.40$ J·K^{-1}

3.15 5 mol 单原子理想气体从始态 300 K,50 kPa,先绝热可逆压缩至 100 kPa,再恒压冷却使体积缩小至 85 dm^3.求整个过程的 Q,W,ΔU,ΔH 及 ΔS

答:$Q=-19.892$ kJ;$W=13.935$ kJ;$\Delta U=-5.958$ kJ;
$\Delta H=-9.930$ kJ;$\Delta S=-68.66$ J·K^{-1}

3.16 始态 300 K,1 MPa 的单原子理想气体 2 mol,反抗 0.2 MPa 的恒定外压绝热不可逆膨胀至平衡态。求过程的 W,ΔU,ΔH 及 ΔS。

答:$W=\Delta U=-2.395$ kJ;$\Delta H=-3.991$ kJ;$\Delta S=10.73$ J·K^{-1}

***3.17** 组成为 $y(\mathrm{B})=0.6$ 的单原子气体 A 与双原子气体 B 的理想气体混合物共 10 mol,从始态 $T_1=300$ K,$p_1=50$ kPa,绝热可逆压缩至 $p_2=200$ kPa 的平衡态。求过程的 W,ΔU,ΔH,$\Delta S(\mathrm{A})$,$\Delta S(\mathrm{B})$。

答: $W=\Delta U=29.54$ kJ;$\Delta H=43.60$ kJ;
$\Delta S(\mathrm{A})=-8.923$ J·K^{-1};$\Delta S(\mathrm{B})=8.923$ J·K^{-1}

***3.18** 单原子气体 A 与双原子气体 B 的理想气体混合物共 8 mol,组成为 $y(\mathrm{B})=0.25$,始态 $T_1=400$ K,$V_1=50$ dm^3。今绝热反抗某恒定外压不可逆膨胀至末态体积 $V_2=250$ dm^3 的平衡态。求过程的 W,ΔU,ΔH,ΔS.

答:$W=\Delta U=-14.61$ kJ;$\Delta H=-22.95$ kJ;$\Delta S=63.23$ J·K^{-1}

3.19 常压下将 100 g,27 ℃ 的水与 200 g,72 ℃ 的水在绝热容器中混合,求最终水温 t 及过程的熵变 ΔS。已知水的比定压热容 $c_p=4.184$ J·g^{-1}·K^{-1}。

答:$t=57$℃;$\Delta S=2.68$ J·K^{-1}

3.20 将温度均为 300 K,压力均为 100 kPa 的 100 dm^3 的 H_2(g)与 50 dm^3 的 CH_4(g)恒温恒压混合,求过程的 ΔS。假设 H_2(g)和 CH_4(g)均可认为是理想气体。

答:31.83 J·K^{-1}

3.21 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板,隔板一侧为 2 mol 的 200 K,50 dm^3 的单原子理想气体 A,另一侧为 3 mol 的 400 K,100 dm^3 的双原子理想气体 B。今将容器中的绝热隔

板撤去，气体 A 与气体 B 混合达到平衡态。求过程的 ΔS。

答：$32.22\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

3.22 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板，隔板两侧均为 $N_2(g)$。一侧容积 50 $\mathrm{dm^3}$，内有 200 K 的 $N_2(g)$ 2 mol；另一侧容积为 75 $\mathrm{dm^3}$，内有 500 K 的 $N_2(g)$ 4 mol。$N_2(g)$ 可认为理想气体。今将容器中绝热隔板撤去，使系统达到平衡态。求过程的 ΔS。

答：$10.73\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

3.23 甲醇(CH_3OH)在 101.325 kPa 下的沸点（正常沸点）为 64.65℃，在此条件下的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m = 35.32\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。求在上述温度、压力条件下，1 kg 液态甲醇全部成为甲醇蒸气时的 Q、W、ΔU、ΔH 及 ΔS。

答：$Q = \Delta H = 1102.30\ \mathrm{kJ}$；$W = -87.65\ \mathrm{kJ}$；

$\Delta U = 1014.65\ \mathrm{kJ}$；$\Delta S = 3.263\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}}$

3.24 常压下冰的熔点为 0℃，比熔化焓 $\Delta_{fus}h = 333.3\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$，水的比定压热容 $c_p = 4.184\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$。

在一绝热容器中有 1 kg，25 ℃ 的水，现向容器中加入 0.5 kg，0 ℃ 的冰，这是系统的始态。求系统达到平衡态后，过程的 ΔS。

答：$16.52\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

3.25 常压下冰的熔点为 0 ℃，比熔化焓 $\Delta_{fus}h = 333.3\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$，水的比定压热容 $c_p = 4.184\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$。

系统的始态为一绝热容器中 1 kg，80 ℃ 的水及 0.5 kg，0 ℃ 的冰。求系统达到平衡态后，过程的 ΔS。

答：$122.33\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

3.26 常压下冰的熔点为 0℃，比熔化焓 $\Delta_{fus}h = 333.3\ \mathrm{J\cdot g^{-1}}$。水和冰的比定压热容分别为 $c_p(H_2O,l) = 4.184\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$ 及 $c_p(H_2O,s) = 2.000\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$。

系统的始态为一绝热容器中的 1 kg，25℃ 的水及 0.5 kg，−10℃ 的冰。求系统达到平衡态后，过程的 ΔS。

答：$17.21\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

3.27 已知常压下冰的熔点为 0 ℃，摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_m(H_2O) = 6.004\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，苯的熔点为 5.51 ℃，摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_m(C_6H_6) = 9.832\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。液态水和固态苯的摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(H_2O,l) = 75.37\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$ 及 $C_{p,m}(C_6H_6,s) = 122.59\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。

今有两个用绝热层包围的容器，一容器中为 0℃ 的 8 mol $H_2O(s)$ 与 2 mol $H_2O(l)$ 成平衡，另一容器中为 5.51℃ 的 5 mol $C_6H_6(l)$ 与 5 mol $C_6H_6(s)$ 成平衡。

现将两容器接触，去掉两容器间的绝热层，使两容器达到新的平衡态。求过程的 ΔS。

答：$3.58\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

3.28 将装有 0.1 mol 乙醚$(C_2H_5)_2O(l)$的小玻璃瓶放入容积为 10 $\mathrm{dm^3}$ 的恒容密闭的真空容器中，并在 35.51℃ 的恒温槽中恒温。35.51℃ 为在 101.325 kPa 下乙醚的沸点。已知在此条件下乙醚的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m = 25.104\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。今将小玻璃瓶打破，乙醚蒸发至平衡态。求：

(1) 乙醚蒸气的压力；

(2) 过程的 $Q,\Delta U,\Delta H$ 及 ΔS。

答:(1) $p=25.664\ \text{kPa}$;(2) $Q=\Delta U=2.2538\ \text{kJ}$,
$\Delta H=2.5104\ \text{kJ},\Delta S=9.275\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

3.29 已知苯(C_6H_6)在 101.325 kPa 下于 80.1 ℃沸腾,$\Delta_{vap}H_m=30.878\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。液体苯的摩尔定压热容 $C_{p,m}=142.7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

今将 40.53 kPa,80.1℃的苯蒸气 1 mol,先恒温可逆压缩至 101.325 kPa,并凝结成液态苯,再在恒压下将其冷却至 60℃。求整个过程的 $Q,W,\Delta U,\Delta H$ 及 ΔS。

答:$Q=-36.437\ \text{kJ}$;$W=5.628\ \text{kJ}$;$\Delta U=-30.809\ \text{kJ}$;
$\Delta H=-33.746\ \text{kJ}$;$\Delta S=-103.39\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

***3.30** 容积为 20 dm^3 的密闭容器中共有 2 mol H_2O 成气液两相平衡。已知 80 ℃,100 ℃下水的饱和蒸气压分别为 $p_1=47.343\ \text{kPa}$ 及 $p_2=101.325\ \text{kPa}$,25 ℃水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m=44.016\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;水和水蒸气在 25~100 ℃间的平均摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(H_2O,l)=75.75\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$和 $\bar{C}_{p,m}(H_2O,g)=33.76\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。今将系统从 80℃的平衡态恒容加热到 100℃的平衡态。求过程的 $Q,\Delta U,\Delta H$ 及 ΔS。

答:$Q=\Delta U=15.20\ \text{kJ}$;$\Delta H=16.28\ \text{kJ}$;$\Delta S=41.79\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

3.31 $O_2(g)$的摩尔定压热容与温度的函数关系为 $C_{p,m}=\{28.17+6.297\times10^{-3}(T/\text{K})-0.7494\times10^{-6}(T/\text{K})^2\}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

已知 25 ℃下 $O_2(g)$的标准摩尔熵 $S_m^{\ominus}=205.138\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。求 $O_2(g)$在 100℃,50 kPa 下的摩尔规定熵值 S_m。

答:$217.675\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

3.32 若参加化学反应的各物质的摩尔定压热容可表示成

$$C_{p,m}=a+bT+cT^2$$

试推导化学反应 $0=\sum_B\nu_B B$ 的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$ 与温度 T 的函数关系式,并说明积分常数 $\Delta_r S_{m,0}^{\ominus}$如何确定。

答:$\Delta_r S_m^{\ominus}(T)=\Delta_r S_{m,0}^{\ominus}+\Delta a\ln T+\Delta bT+\frac{1}{2}\Delta cT^2$

3.33 已知 25 ℃时液态水的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)=-237.129\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,水在 25℃时的饱和蒸气压 $p^*=3.1663\ \text{kPa}$。求 25℃时水蒸气的标准摩尔生成吉布斯函数。

答: $-228.570\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.34 100℃的恒温槽中有一带活塞的导热圆筒,筒中为 2 mol $N_2(g)$及装于小玻璃瓶中的 3 mol $H_2O(l)$。环境的压力即系统的压力维持 120 kPa 不变。

今将小玻璃瓶打碎,液态水蒸发至平衡态。求过程的 $Q,W,\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta A$ 及 ΔG。

已知:水在 100 ℃时的饱和蒸气压为 $p^*=101.325\ \text{kPa}$,在此条件下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m=40.668\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

答:$Q=\Delta H=122.004\ \text{kJ}$;$W=-9.309\ \text{kJ}$;$\Delta U=112.695\ \text{kJ}$;
$\Delta S=350.72\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$;$\Delta A=-18.175\ \text{kJ}$;$\Delta G=-8.866\ \text{kJ}$

3.35 已知 100 ℃ 水的饱和蒸气压为 101.325 kPa，此条件下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m$ = 40.668 kJ·mol^{-1}。

在置于 100 ℃ 恒温槽中的容积为 100 dm^3 的密闭恒容容器中，有压力 120 kPa 的过饱和蒸气。此状态为亚稳态。今过饱和蒸气失稳，部分凝结成液态水达到热力学稳定的平衡态。求过程的 Q，ΔU，ΔH，ΔS，ΔA 及 ΔG。

答：$Q=\Delta U=-22.611$ kJ；$\Delta H=-24.479$ kJ；$\Delta S=-60.161$ J·K^{-1}；$\Delta A=-0.162$ kJ；$\Delta G=-2.030$ kJ

3.36 已知在 101.325 kPa 下，水的沸点为 100 ℃，其比蒸发焓 $\Delta_{vap}h=2257.4$ kJ·K^{-1}。已知液态水和水蒸气在 100～120℃ 范围内的平均比定压热容分别为 $c_p(H_2O,l)=4.224$ kJ·kg^{-1}·K^{-1} 及 $c_p(H_2O,g)=2.033$ kJ·kg^{-1}·K^{-1}。

今有 101.325 kPa 下 120℃ 的 1 kg 过热水变成同样温度、压力下的水蒸气。设计可逆途径，并按可逆途径分别求过程的 ΔS 及 ΔG。

答：$\Delta S=5.935$ kJ·K^{-1}；$\Delta G=-119.84$ kJ

3.37 已知在 100 kPa 下水的凝固点为 0 ℃，在 −5 ℃，过冷水的比凝固焓 $\Delta_l^s h=-322.4$ J·g^{-1}，过冷水和冰的饱和蒸气压分别为 $p^*(H_2O,l)=0.422$ kPa，$p^*(H_2O,s)=0.414$ kPa。

今在 100 kPa 下，有 −5℃ 1 kg 的过冷水变为同样温度、压力下的冰，设计可逆途径，分别按可逆途径计算过程的 ΔS 及 ΔG。

答：$\Delta S=-1.194$ kJ·K^{-1}；$\Delta G=-2.369$ kJ

3.38 已知在 −5 ℃，水和冰的密度分别为 $\rho(H_2O,l)=999.2$ kg·m^{-3} 和 $\rho(H_2O,s)=916.7$ kg·m^{-3}。在 −5 ℃，水和冰的相平衡压力为 59.8 MPa。

今有 −5℃ 的 1 kg 水在 100 kPa 下凝固成同样温度压力下的冰，求过程的 ΔG。假设，水和冰的密度不随压力改变。

答：−5.386 kJ

3.39 若在某温度范围内，一液体及其蒸气的摩尔定压热容均可表示成 $C_{p,m}=a+bT+cT^2$ 的形式，则液体的摩尔蒸发焓为

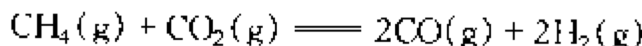
$$\Delta_{vap}H_m=\Delta H_0+\Delta aT+\frac{1}{2}\Delta bT^2+\frac{1}{3}\Delta cT^3$$

其中 $\Delta a=a(g)-a(l)$，$\Delta b=b(g)-b(l)$，$\Delta c=c(g)-c(l)$，ΔH_0 为积分常数。

试应用克劳修斯－克拉佩龙方程的微分式，推导出该温度范围内液体饱和蒸气压 p 的对数 $\ln p$ 与热力学温度 T 的函数关系式，积分常数为 I。

答：$\ln p=-\dfrac{\Delta H_0}{RT}+\dfrac{\Delta a}{R}\ln T+\dfrac{\Delta b}{2R}T+\dfrac{\Delta c}{6R}T^2+I$

3.40 化学反应如下：



$$CH_4(g)+CO_2(g) = 2CO(g)+2H_2(g)$$

(1) 利用附录中各物质的 $S_m^\ominus$，$\Delta_fH_m^\ominus$ 数据，求上述反应在 25 ℃时的 $\Delta_rS_m^\ominus$，$\Delta_rG_m^\ominus$；

(2) 利用附录中各物质的 $\Delta_fG_m^\ominus$ 数据，计算上反应在 25 ℃时的 $\Delta_rG_m^\ominus$；

(3) 25 ℃，若始态 $CH_4(g)$ 和 $CO_2(g)$ 的分压均为 150 kPa，末态 $CO(g)$ 和 $H_2(g)$ 的分压均为 50 kPa，求反应的 Δ_rS_m 和 Δ_rG_m。

答：(1) $\Delta_r S_m^\ominus = 256.712\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$\Delta_r G_m^\ominus = 170.730\ kJ\cdot mol^{-1}$；

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = 170.743\ kJ\cdot mol^{-1}$；

(3) $\Delta_r S_m = 286.507\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$\Delta_r G_m = 161.860\ kJ\cdot mol^{-1}$

3.41 已知化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 中各物质的摩尔定压热容与温度间的函数关系为

$$C_{p,m}=a+bT+cT^2$$

则该反应的标准摩尔反应熵与温度的关系为

$$\Delta_r S_m^\ominus(T)=\Delta_r S_{m,0}^\ominus+\Delta a\ln T+\Delta bT+\frac{1}{2}\Delta cT^2$$

（见习题 3.32）。试用热力学基本方程 $dG=-SdT+Vdp$ 推导出该化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 与温度 T 的函数关系式。说明积分常数 $\Delta_r G_{m,0}^\ominus$ 如何确定。

答：$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta_r G_{m,0}^\ominus-\Delta aT\ln T-\frac{1}{2}\Delta bT^2-\frac{1}{6}\Delta cT^3-\Delta_r S_{m,0}^\ominus T$

3.42 汞 Hg 在 100 kPa 下的熔点为 -38.87 ℃，此时比熔化焓 $\Delta_{fus}h=9.75\ J\cdot g^{-1}$；液态汞和固态汞的密度分别为 $\rho(l)=13.690\ g\cdot cm^{-3}$ 和 $\rho(s)=14.193\ g\cdot cm^{-3}$。求：

(1) 压力为 10 MPa 下的汞的熔点；

(2) 若要汞的熔点为 -35 ℃，压力需增大至多少。

答：(1) -38.25℃；(2) 61.8 MPa

3.43 已知水在 77 ℃时的饱和蒸气压为 41.891 kPa。水在 101.325 kPa 下的正常沸点为 100℃。求：

(1) 下面表示水的蒸气压与温度关系的方程式中的 A 和 B 值；

$$\lg(p/Pa)=-A/T+B$$

(2) 在此温度范围内水的摩尔蒸发焓；

(3) 在多大压力下水的沸点为 105 ℃。

答：(1) $A=2179.133$ K，$B=10.84555$；

(2) 41.719 $kJ\cdot mol^{-1}$；(3) 121.042 kPa

3.44 水(H_2O)和氯仿($CHCl_3$)在 101.325 kPa 下的正常沸点分别为 100℃ 和 61.5℃，摩尔蒸发焓分别为 $\Delta_{vap}H_m(H_2O)=40.668\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $\Delta_{vap}H_m(CHCl_3)=29.50\ kJ\cdot mol^{-1}$。求两液体具有相同饱和蒸气压时的温度。

答：262.9℃

3.45 因同一温度下液体及其饱和蒸气压的摩尔定压热容 $C_{p,m}(l)$，$C_{p,m}(g)$ 不同，故液体的摩尔蒸发焓是温度的函数：

$$\Delta_{vap}H_m=\Delta H_0+[C_{p,m}(g)-C_{p,m}(l)]T$$

试推导液体饱和蒸气压与温度关系的克劳修斯－克拉佩龙方程的不定积分式。

答：$\ln p=-\frac{\Delta H_0}{RT}+\frac{[C_{p,m}(g)-C_{p,m}(l)]}{R}\ln T+C$

3.46 求证：

(1) $dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp$;

(2) 对理想气体 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$

3.47 求证:

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = (\kappa_T p - \alpha_V T)V$

(2) 对理想气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$。

式中 $\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 为体膨胀系数,$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 为等温压缩率。

提示:从 $U = H - pV$ 出发,可应用习题 3.46 中(1)的结果。

3.48 证明:

(1) $dS = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$

(2) 对理想气体 $dS = C_V d\ln p + C_p d\ln V$

3.49 求证:

(1) $dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

(2) 对范德华气体,且 $C_{V,m}$为定值时,绝热可逆过程方程式为

$$T^{C_{V,m}}(V_m - b)^R = \text{定值}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)^{C_{V,m}}(V_m - b)^{C_{V,m}+R} = \text{定值}$$

提示:绝热可逆过程 $\Delta S = 0$

3.50 证明

(1) 焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}}\left[T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p - V_m\right]$;

(2) 对理想气体 $\mu_{J-T} = 0$。

第四章　多组分系统热力学

前两章为热力学基础部分，主要讲解了热力学第一定律、第二定律，引入了热力学能、焓、熵、亥姆霍兹函数和吉布斯函数五个热力学状态函数，介绍了简单系统发生单纯 pVT 变化、相变化和化学变化对功、热及五个状态函数变化的计算。

这里所说的简单系统是指由一个或几个纯物质相和组成不变的相形成的平衡系统。组成不变的相在处理时可以按一种物质对待。

但是常见的系统绝大部分为多组分系统和相组成发生变化的系统。多组分封闭系统内相的组成发生变化的原因是由于发生了相变化或化学变化。因此，继上两章之后，本章介绍多组分系统热力学。

多组分系统可以是单相的或多相的。对多相系统，可以把它分成几个多组分单相系统。因此，从多组分单相系统热力学出发加以研究。

多组分单相系统是由两种或两种以上物质以分子大小的粒子相互均匀混合而成的均匀系统。为了热力学上讨论问题时的方便，按处理方法的不同，把它区分为混合物和溶液。对混合物中任意组分选用同样的标准态加以研究；而对溶液将组分区分为溶剂和溶质，且对二者选用不同的标准态加以研究。

按聚集状态的不同，混合物分为气态混合物、液态混合物和固态混合物；溶液则分为液态溶液和固态溶液。今后，除非特别指明，混合物即指液态混合物，溶液即指液态溶液。

液体与液体以任意比例相互混合成均相即形成混合物，气体、液体或固体溶于液体溶剂中即形成溶液。按溶质的导电性能，又把溶液分为电解质溶液和非电解质溶液。本章只讨论混合物及非电解质溶液，电解质溶液将在第七章中讨论，固态混合物和固态溶液将在第六章述及。

按照规律性来划分，混合物可分成理想混合物及真实混合物，溶液可分成理想稀溶液及真实溶液。理想混合物在全部浓度范围内，理想稀溶液在适当小的范围内，均有着简单的规律性；真实混合物和真实溶液则与理想情况有一定程度的偏差。因此，掌握理想混合物与理想稀溶液的性质对于了解真实混合物与真实溶液的性质有很大的帮助。

§4.1 偏摩尔量

多组分单相热力学中一个非常重要的概念是偏摩尔量。各广度量 V,U,H,S,A 和 G 均有偏摩尔量。组分 B 的某一偏摩尔量 X_B[①] 是在一定温度、压力下，一定组成的混合物（或溶液）中单位物质的量的 B 对系统的 X 的贡献。

1. 问题的提出

以偏摩尔体积为例加以说明。

在一定温度压力下纯液体 B 和纯液体 C 的摩尔体积分别为 $V_{m,B}^*$ 和 $V_{m,C}^*$，两液体的物质的量分别为 n_B 和 n_C。则混合前系统的体积为 $n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^*$。若两液体以任意比例相互混合均可形成均相液态混合物，根据两液体性质的不同，混合物的体积 V 可以等于或不等于混合前的体积。

混合前后体积不变的系统属于将在 §4.5 中详细讨论的理想液态混合物，即

$$V = n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^* \quad \text{（理想混合物）} \tag{4.1.1}$$

可见，理想液态混合物的体积等于形成混合物各组分的摩尔体积与其物质的量的乘积之和。

一般说来，真实液态混合物在混合前后体积发生变化，即

$$V \neq n_B V_{m,B}^* + n_C V_{m,C}^* \quad \text{（真实混合物）} \tag{4.1.2}$$

平时遇到的系统几乎均是真实液态混合物。造成这一不等式的原因，是因为 B 和 C 的分子结构大小不同及分子之间的相互作用，使得各种组分单位物质的量的物质在混合物中对体积的贡献 V_B, V_C，不同于它在同样温度压力下纯液态时的摩尔体积 $V_{m,B}^*, V_{m,C}^*$。并且，V_B, V_C 值还因液态混合物的组成不同而异。

在一定温度压力下单位物质的量的组分 B 在确定组成的混合物中对体积的贡献值 V_B，等于在无限大量该组成的混合物中加入单位物质的量的 B（混合物组成未变）引起系统体积的增加值，也等于在有限量的该组成的混合物中加入 dn_B 的 B（混合物组成未变）引起系统体积增加量 dV 折合成加入单位物质的量的 B 时的增量，用数学表示即 $V_B = (\partial V/\partial n_B)_{T,p,n_C}$ 称为物质 B 的**偏摩尔体积**，

① X 代表任何一种广度量。

下标 n_C 表示除了组分 B 以外,其它各组分的物质的量均不改变。

下面将证明真实液态混合物

$$V = n_B V_B + n_C V_C \tag{4.1.3}$$

即真实液态混合物的体积等于形成混合物各组分的偏摩尔体积与各组分的物质的量的乘积之和。

真实液态混合物的例子如水(H_2O,l)和乙醇(C_2H_5OH,l)。以 B,C 分别代表 H_2O(l)和 C_2H_5OH(l)。在 25 ℃ 及常压下,两纯液体的摩尔体积分别为 $V^*_{m,B} = 18.09\ cm^3 \cdot mol^{-1}$, $V^*_{m,C} = 58.35\ cm^3 \cdot mol^{-1}$。实验表明,这两种液体以任意比例相互混合时体积均缩小。例如, $n_B = 0.5$ mol 的水与 $n_C = 0.5$ mol 的乙醇混合后的体积 $V \neq (0.5 \times 18.09 + 0.5 \times 58.35)cm^3 = 38.22\ cm^3$,而是 $V = 37.2\ cm^3$。而在这一组成的水-乙醇混合物中,水和乙醇的偏摩尔体积分别为 $V_B = 17.0\ cm^3 \cdot mol^{-1}$, $V_C = 57.4\ cm^3 \cdot mol^{-1}$,因而 $V = (0.5 \times 17.0 + 0.5 \times 57.4)\ cm^3 = 37.2\ cm^3$。

以上只是从实例出发定性地说明了某物质 B 在一定组成的混合物中偏摩尔体积的物理意义,下面则将对各广度量的偏摩尔量给予严格的定义。

2. 偏摩尔量

在由组分 B,C,D,⋯形成的混合系统中,任一广度量 X 是 $T, p, n_B, n_C, n_D, \cdots$ 的函数,即

$$X = X(T, p, n_B, n_C, n_D, \cdots) \tag{4.1.4}$$

对此式求全微分,得

$$\begin{aligned} dX = & \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C, \cdots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C, \cdots} dp \\ & + \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C, n_D, \cdots} dn_B + \left(\frac{\partial X}{\partial n_C}\right)_{T, p, n_B, n_D, \cdots} dn_C + \cdots \end{aligned} \tag{4.1.5a}$$

式中 $(\partial X/\partial T)_{p, n_B, n_C, \cdots}$ 表示在压力及混合物中各组分的物质的量均不变(即混合物组成不变)的条件下,系统广度量 X 随温度的变化率; $(\partial X/\partial p)_{T, n_B, n_C, \cdots}$ 表示在温度及混合物各组分的物质的量均不变的条件下,系统广度量 X 随压力的变化率; $(\partial X/\partial n_B)_{T, p, n_C, n_D, \cdots}$ 表示在温度、压力及除了组分 B 以外其余各组分的物质的量均不变的条件下,由于组分 B 的物质的量发生了微小的变化引起系统广度量 X 随组分 B 的物质的量的变化率。后者也就相当于在恒温、恒压下,于足够大量的某一定组成的混合物中加入单位物质的量的组分 B(这时混合物

的组成可视为不变)时所引起系统广度量 X 的增量,这也就等于在该温度、压力下,某一定组成的混合物中单位物质的量的组分 B 的 X 值。因为这一物理量在数学上是偏导数的形式,故称为组分 B 的偏摩尔量,并以 X_B 表示。$(\partial X/\partial n_C)_{T,p,n_B,n_D,\cdots}$ 的意义与 $(\partial X/\partial n_B)_{T,p,n_C,n_D,\cdots}$ 相似,不再重复。

为了简便起见,今后在式(4.1.5a)的偏导数中,用下标 n_B 表示 $n_B,n_C,\cdots$ 均不改变,即相的组成不变;用下标 n_C[①] 表示 $n_C,n_D,\cdots$ 均不改变,即除了组分 B 以外其余各组分 C,D,…的物质的量均不改变。

我们定义:在温度、压力及除了组分 B 以外其余各组分的物质的量均不改变的条件下,广度量 X 随组分 B 的物质的量 n_B 的变化率 X_B 称为组分 B 的偏**摩尔量**。即

$$X_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} \tag{4.1.6}$$

这样,式(4.1.5a)可简写成

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p,n_B} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T,n_B} dp + \sum_B X_B dn_B \tag{4.1.5b}$$

按定义式(4.1.6)对混合物中组分 B,有

偏摩尔体积	$V_B = (\partial V/\partial n_B)_{T,p,n_C}$
偏摩尔热力学能	$U_B = (\partial U/\partial n_B)_{T,p,n_C}$
偏摩尔焓	$H_B = (\partial H/\partial n_B)_{T,p,n_C}$
偏摩尔熵	$S_B = (\partial S/\partial n_B)_{T,p,n_C}$
偏摩尔亥姆霍兹函数	$A_B = (\partial A/\partial n_B)_{T,p,n_C}$
偏摩尔吉布斯函数	$G_B = (\partial G/\partial n_B)_{T,p,n_C}$

应当指出:只有广度量才有偏摩尔量,强度量是不存在偏摩尔量的;只有恒温恒压下系统的广度量随某一组分的物质的量的变化率才能称为偏摩尔量,任何其它条件(如恒温恒容,恒熵恒压等)下的变化率均不称为偏摩尔量。偏摩尔量和摩尔量一样,也是强度量。

式(4.1.5)表示了在无其它外力作用的条件下,多组分单相系统当温度、压力及各组分的物质的量均发生变化时对系统的广度量的影响。在恒温恒压条件下,因 $dT=0, dp=0$,式(4.1.5b)即成为

$$dX = \sum_B X_B dn_B \tag{4.1.7}$$

① 一些书中用下标 $n_{C\neq B}$ 表示。

恒温恒压下偏摩尔量 X_B 与混合物的组成有关，若按混合物原有组成的比例同时微量地加入组分 B，C，… 以形成混合物，因过程中组成恒定，故量 X_B，X_C，… 为定值，将上式积分

$$X = \int_0^X dX = \int_0^{n_B} X_B dn_B + \int_0^{n_C} X_C dn_C + \cdots$$
$$= n_B X_B + n_C X_C + \cdots$$

即

$$X = \sum_B n_B X_B \tag{4.1.8}$$

此式说明：在一定温度、压力下，某一组成混合物的任一广度量等于形成该混合物的各组分在该组成下的偏摩尔量与其物质的量的乘积之和。

上面虽然讨论的是液态混合物中任一组分的偏摩尔量，然而这些概念及公式对于溶液中的溶剂和溶质也是适用的。

3. 偏摩尔量的测定法举例

以二组分的偏摩尔体积为例，在一定温度、压力下，向物质的量为 n_C 一定的液体组分 C 中，不断地加入组分 B 形成混合物，测量出加入 B 物质的量 n_B 不同时，混合物的体积 V，作 $V-n_B$ 图，如图 4.1.1 所示。过 $V-n_B$ 曲线上任一点作曲线的切线，此切线的斜率即为 $(\partial V/\partial n_B)_{T,p,n_C}$。根据定义这是组成为 $x_B = n_B/(n_B+n_C)$ 的混合物中组分 B 的偏摩尔体积 V_B。由式(4.1.8)可知，组分 C 在此组成下的偏摩尔体积 $V_C=(V-n_BV_B)/n_C$。显然，此法亦适用于溶液。

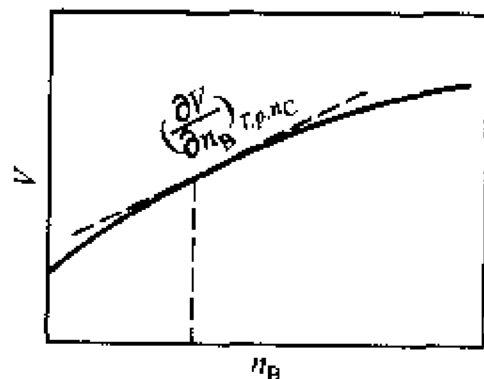


图 4.1.1 偏摩尔体积求算法示意图

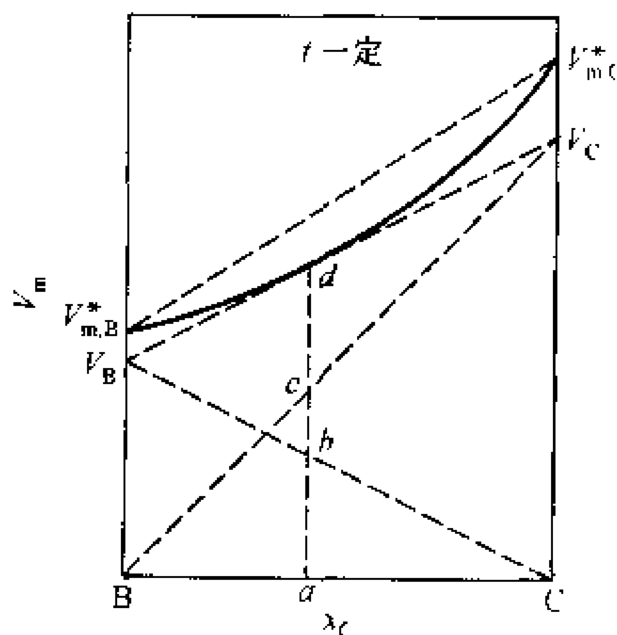


图 4.1.2 二组分液态混合物的偏摩尔体积示意图

如果能将 V 表示成 n_B 的函数式 $V=f(n_B)$，则其对 n_B 的导数即为 B 的偏

摩尔体积，并且仍为 n_B 的函数，$V_B=(\partial V/\partial n_B)_{T,p,n_C}=f'(n_B)$。将 n_B 值代入，便可求得相应组成下 B 的偏摩尔体积，然后再求 C 的偏摩尔体积。

4. 偏摩尔量与摩尔量的差别

这一差别可从图 4.1.2 中看出。此图表示在一定温度、压力下，B、C 两种液体混合物的摩尔体积 V_m 随组成 x_C 变化的情形。$V_{m,B}^*$ 和 $V_{m,C}^*$ 为两纯液体的摩尔体积。假若 B，C 形成理想混合物，则

$$V_m=x_B V_{m,B}^*+x_C V_{m,C}^*=V_{m,B}^*+(V_{m,C}^*-V_{m,B}^*)x_C$$

即 V_m 与 x_C 的关系为由 $V_{m,B}^*$ 至 $V_{m,C}^*$ 的一条直线，见图中虚线。然而现在 B，C 形成了真实混合物，其体积为图中由 $V_{m,B}^*$ 至 $V_{m,C}^*$ 的曲线。任一组成 a 时两组分的偏摩尔体积可用下法表示。过组成点 a 所对应的系统的体积点 d 作 V_m-x_C 曲线的切线，此切线在左右两纵坐标轴上的截距即分别为该组成下两组分的偏摩尔体积 V_B，V_C。从图可知：$\overline{ab}=x_B V_B$，$\overline{ac}=x_C V_C$，故组成 a 的系统的体积为

$$\begin{aligned} V_m &= \overline{ad}=\overline{ab}+\overline{bd}=\overline{ab}+\overline{ac} \\ &= x_B V_B + x_C V_C \end{aligned}$$

从图中还可以看出：混合物的组成改变时，两组分的偏摩尔体积也在改变，组成越接近某一纯组分时，该组分的偏摩尔体积也就越接近于该纯组分的摩尔体积；并且两组分偏摩尔体积的变化是有联系的。

5. 吉布斯－杜亥姆方程

这个方程可以表明在温度、压力恒定下，混合物的组成发生变化时，各组分偏摩尔量变化的相互依赖关系。

T，p 一定时，对式(4.1.8)求全微分：

$$\mathrm{d}X=\sum_B n_B \mathrm{d}X_B+\sum_B X_B \mathrm{d}n_B$$

因式(4.1.7) $\mathrm{d}X=\sum_B X_B \mathrm{d}n_B$，故必然有

$$\sum_B n_B \mathrm{d}X_B=0 \tag{4.1.9a}$$

将此式除以 $n=\sum_B n_B$，可得

$$\sum_B x_B \mathrm{d}X_B=0 \tag{4.1.9b}$$

上两式均称为**吉布斯－杜亥姆(Gibbs-Duhem)方程**。

若为二组分混合物，则有

$$x_B dX_B = -x_C dX_C$$

可见在恒温恒压下，当混合物的组成发生微小变化时，如果一组分的偏摩尔量增大，则另一组分的偏摩尔量必然减小，且增大与减小的比例与混合物中两组分的摩尔分数（或物质的量）成反比。这点可对照图 4.1.2 来思考。

6. 偏摩尔量之间的函数关系

前两章曾介绍了热力学函数之间存在着一定的函数关系，如 $H = U + pV$，$A = U - TS$，$G = U + pV - TS = H - TS = A + pV$，以及 $(\partial G/\partial p)_T = V$，$(\partial G/\partial T)_p = -S$ 等。这些公式均适用于纯物质或组成不变的系统。将这些公式对于混合物中任一组分 B 取偏导数，可知各偏摩尔量之间也有着同样的关系，即

$$H_B = U_B + pV_B$$

$$A_B = U_B - TS_B$$

$$G_B = U_B + pV_B - TS_B = H_B - TS_B = A_B + pV_B$$

$$(\partial G_B/\partial p)_{T,n_B} = V_B \tag{4.1.10}$$

$$(\partial G_B/\partial T)_{p,n_B} = -S_B \tag{4.1.11}$$

这里举一例加以证明。

例 4.1.1 求证 $(\partial G_B/\partial p)_{T,n_B} = V_B$。

证明：公式 $(\partial G/\partial p)_T = V$ 适用于纯组分或组成不变的系统，G，V 均为系统的值。此式的限制条件除了 T 恒定外，对混合物还包含有组成不变在内，即要求 T，n_B，n_C，… 均恒定。为了明确起见，这里写作 $(\partial G/\partial p)_{T,n_B} = V$。于是

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial p}\right)_{T,n_B} = \left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}\right\}_{T,n_B}$$

$$= \left\{\frac{\partial}{\partial n_B}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_B}\right\}_{T,p,n_C} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$$

$$= V_B$$

§4.2 化 学 势

在各偏摩尔量中，以偏摩尔吉布斯函数应用最广泛，它是最重要的热力学函数之一。

混合物(或溶液)中组分 B 的偏摩尔吉布斯函数 G_B 又称为 B 的**化学势**,并用符号 μ_B 表示。所以化学势的定义式为

$$\mu_B \overset{\text{def}}{=\!=} G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} \tag{4.2.1}$$

今后主要使用化学势这一术语。化学势的表示式是本章的核心内容。

1. 多组分单相系统的热力学公式

若将混合物的吉布斯函数 G 表示成 T, p 及构成此混合物各组分 B,C,D,…的物质的量 n_B, n_C, n_D,…的函数,即

$$G = G(T, p, n_B, n_C, n_D, \cdots)$$

根据式(4.1.5b)有

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_B}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_B}\mathrm{d}p + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}\mathrm{d}n_B \tag{4.2.2a}$$

在组成不变的情况下,对比式(3.10.7)和式(3.10.8)有

$$(\partial G/\partial T)_{p,n_B} = -S, \qquad (\partial G/\partial p)_{T,n_B} = V$$

结合式(4.2.1),可得

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{4.2.2b}$$

这是一个适用于均匀系统的更为普遍的热力学基本方程,不仅适用于变组成的封闭系统,也适用于开放系统。在封闭系统内的任一均匀部分(纯物质、混合物或溶液)中组分 B,C 等的物质的量发生变化,是由于系统内部发生了相变化或化学变化引起的。

将式(4.2.2b)代入 $\mathrm{d}U = \mathrm{d}(G - pV + TS)$, $\mathrm{d}H = \mathrm{d}(G + TS)$, $\mathrm{d}A = \mathrm{d}(G - pV)$ 的展开式,可得

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{4.2.3a}$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{4.2.4a}$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{4.2.5a}$$

这三个公式的适用条件与式(4.2.2)完全相同。

如果将 U, H, A 表示成如下函数关系:

$$U = U(S, V, n_B, n_C, n_D, \cdots)$$
$$H = H(S, p, n_B, n_C, n_D, \cdots)$$
$$A = A(T, V, n_B, n_C, n_D, \cdots)$$

求全微分，得

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_B} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_B} dV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_C} dn_B$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_B} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_C} dn_B$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, n_B} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, n_B} dV + \sum_B \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C} dn_B$$

因为 $(\partial U/\partial S)_{V,n_B} = T$，$(\partial U/\partial V)_{S,n_B} = -p$，$(\partial H/\partial S)_{p,n_B} = T$，$(\partial H/\partial p)_{S,n_B} = V$，$(\partial A/\partial T)_{V,n_B} = -S$，$(\partial A/\partial V)_{T,n_B} = -p$，故上三式可写成

$$dU = TdS - pdV + \sum_B (\partial U/\partial n_B)_{S,V,n_C} dn_B \qquad (4.2.3b)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B (\partial H/\partial n_B)_{S,p,n_C} dn_B \qquad (4.2.4b)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B (\partial A/\partial n_B)_{T,V,n_C} dn_B \qquad (4.2.5b)$$

将式(4.2.3b)至式(4.2.5b)分别与式(4.2.3a)至式(4.2.5a)对比，结合式(4.2.1)，可以得到如下关系：

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} \qquad (4.2.6)$$

只不过这四个偏导数中只有 $(\partial G/\partial n_B)_{T,p,n_C}$ 是偏摩尔量，其余三个均不是偏摩尔量。

2. 多组分多相系统的热力学公式

式(4.2.2b)及式(4.2.3a)至式(4.2.5a)均是单相变组成系统的热力学公式。现在将其应用到多组分多相系统，仍以吉布斯函数为例。对多组分多相系统中的 $\alpha, \beta, \cdots$ 每一个相，根据式(4.2.2b)有

$$dG(\alpha) = -S(\alpha)dT + V(\alpha)dp + \sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)$$

$$dG(\beta) = -S(\beta)dT + V(\beta)dp + \sum_B \mu_B(\beta)dn_B(\beta)$$

……

对系统内所有的相求和。$dG=dG(\alpha)+dG(\beta)+\cdots=\sum_{\alpha}dG(\alpha)$因各相的 T,p 均相同,于是得

$$
\begin{aligned}
dG &= -\sum_{\alpha}S(\alpha)dT+\sum_{\alpha}V(\alpha)dp+\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)\\
&= -SdT+Vdp+\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \qquad (4.2.7)
\end{aligned}
$$

与此类似,对热力学能、焓、亥姆霍兹函数,有

$$
\begin{aligned}
dU &= Td\sum_{\alpha}S(\alpha)-pd\sum_{\alpha}V(\alpha)+\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)\\
&= TdS-pdV+\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \qquad (4.2.8)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
dH &= Td\sum_{\alpha}S(\alpha)+\sum_{\alpha}V(\alpha)dp+\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)\\
&= TdS+Vdp+\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \qquad (4.2.9)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
dA &= -\sum_{\alpha}S(\alpha)dT-p\sum_{\alpha}V(\alpha)+\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)\\
&= -SdT-pdV+\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) \qquad (4.2.10)
\end{aligned}
$$

式中 $S=\sum_{\alpha}S(\alpha)$,$V=\sum_{\alpha}V(\alpha)$均是整个系统的性质。

式(4.2.7)至式(4.2.10)这四个公式适用于封闭的多组分多相系统发生 pVT 变化、相变化和化学变化过程,当然也适用于开放系统。

3. 化学势判据及应用举例

根据亥姆霍兹函数判据式(3.7.2a),在恒温恒容及非体积功为零时,$dA_{T,V}\leqslant 0$ 分别对应于自发过程及平衡状态,由式(4.2.10)可得

$$\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)\leqslant 0\begin{pmatrix}<\text{自发}\\=\text{平衡}\end{pmatrix}(dT=0,dV=0,\delta W'=0) \qquad (4.2.11)$$

根据吉布斯函数判据式(3.7.6a),在恒温恒压及非体积功为零时,$dG_{T,p}\leqslant 0$ 分别对应于自发过程及平衡状态,由式(4.2.7)可得

$$\sum_{\alpha}\sum_{B}\mu_B(\alpha)dn_B(\alpha)\leqslant 0\begin{pmatrix}<\text{自发}\\=\text{平衡}\end{pmatrix}(dT=0,dp=0,\delta W'=0) \qquad (4.2.12)$$

这两个公式分别是在恒温恒容、恒温恒压且非体积功为零下,由始态发生相变化或化学变化至末态时过程可能性的判据,称为**化学势判据**。

这里以封闭系统内部发生某一相变的可能性为例,说明化学势判据的具体应用。

设物质 B 在某一定的温度、压力下可以有 α,β 两种不同的相态存在,两相

中B具有相同的分子形式，其化学势分别为 $\mu(\alpha)$ 和 $\mu(\beta)$。在此温度、压力下，B由 α 相转变到 β 相的物质的量 $dn(\beta)$ 为无限小，且 $dn(\beta)>0$，因而 $dn(\alpha)=-dn(\beta)<0$。

$$\mathrm{B}(\alpha)\xrightarrow[\delta W'=0]{T,p}B(\beta)$$

$$\mu(\alpha) \qquad\qquad \mu(\beta)$$

$$dn(\alpha)=-dn(\beta) \quad dn(\beta)$$

由式(4.2.7)，$dT=0,dp=0$，

$$\begin{aligned}dG&=\sum_{\alpha}\sum_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}(\alpha)dn_{\mathrm{B}}(\alpha)=\mu(\alpha)dn(\alpha)+\mu(\beta)dn(\beta)\\&=\{\mu(\beta)-\mu(\alpha)\}dn(\beta)\end{aligned}$$

根据化学势判据式(4.2.12)，若此相变化能自发进行，定是 $dG<0$，即

$$\mu(\beta)<\mu(\alpha)$$

若两相处于相平衡状态，必然是 $dG=0$，即

$$\mu(\beta)=\mu(\alpha)$$

由上述分析可知，在恒温恒压下若任一物质B在两相中具有相同的分子形式，但化学势不等，则相变化自发进行的方向必然是从化学势高的一相转变到化学势低的一相，即朝着化学势减少的方向进行；若两相的化学势相等，则两相处于相平衡状态。

化学势判据应用于化学变化，原则上与上例相同，但较为复杂，见第五章

最后，对于处在相平衡和化学平衡的系统，式(4.2.8)至式(4.2.10)和式(4.2.7)中 $\sum_{\alpha}\sum_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}(\alpha)dn_{\mathrm{B}}(\alpha)=0$，于是这四个公式即变成热力学基本方程式(3.8.1)至式(3.8.4)。这也可以看出四个热力学基本方程的适用条件为封闭系统从一个平衡态到另一个平衡态的可逆过程，已如前述。

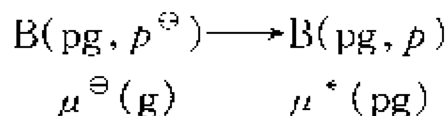
§4.3 气体组分的化学势

物质B的化学势 μ_{B} 即其偏摩尔吉布斯函数 G_{B}，它是状态函数。因为吉布斯函数无绝对值，所以在化学热力学中选择一个标准状态作为计算的基准。气体的标准态是在标准压力 $p^{\ominus}=100$ kPa 下具有理想气体性质的纯气体，对温度没有规定。该状态下的化学势称为**标准化学势**，以符号 $\mu^{\ominus}_{\mathrm{B(g)}}$[①] 表示。对于纯气体则省略下标B。一气体的标准化学势是温度的函数。

① 本节中用pg代表理想气体，用g代表真实气体。因无论是理想气体还是真实气体的标准态均规定为标准压力下的纯理想气体状态，故在标准化学势中只记作g。

1. 纯理想气体的化学势

今使某纯理想气体B在温度 T 下由标准压力 $p^{\ominus}$ 变至某一压力 p，其化学势由 $\mu^{\ominus}(\mathrm{g})$ 变至 $\mu^*(\mathrm{pg})$。



$$\mathrm{B}(\mathrm{pg},p^{\ominus})\longrightarrow \mathrm{B}(\mathrm{pg},p)$$
$$\mu^{\ominus}(\mathrm{g}) \qquad \mu^*(\mathrm{pg})$$

由公式 $\mathrm{d}\mu=\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}=-S_{\mathrm{m}}\mathrm{d}T+V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p$，因 $\mathrm{d}T=0$，有

$$\mathrm{d}\mu^*=\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^*=V_{\mathrm{m}}^*\mathrm{d}p=\frac{RT}{p}\mathrm{d}p=RT\mathrm{d}\ln p \tag{4.3.1}$$

积分

$$\int_{\mu^{\ominus}(\mathrm{g})}^{\mu^*(\mathrm{pg})}\mathrm{d}\mu^*=RT\int_{p^{\ominus}}^{p}\mathrm{d}\ln p$$

得

$$\mu^*(\mathrm{pg})=\mu^{\ominus}(\mathrm{g})+RT\ln(p/p^{\ominus}) \tag{4.3.2}$$

2. 理想气体混合物中任一组分的化学势

一定温度下理想气体混合物中任一组分B的标准态是该气体单独存在处于该混合物温度及标准压力下的状态。对于理想气体混合物，因分子之间无相互作用力，这一状态与组分B在混合物中分压为 $p^{\ominus}$ 的状态相同：



$$\mathrm{B}(\mathrm{pg},p^{\ominus})\longrightarrow \mathrm{B}(\mathrm{pg},\mathrm{mix},p_{\mathrm{B}}=y_{\mathrm{B}}p)$$

等同于 $\quad \mathrm{B}(\mathrm{pg},\mathrm{mix},y_{\mathrm{B}},p_{\mathrm{B}}=p^{\ominus})$

$$\mu_{\mathrm{B(g)}}^{\ominus} \qquad\qquad \mu_{\mathrm{B(pg)}}$$

组成为 y_{B}，总压力为 p，B的分压 $p_{\mathrm{B}}=y_{\mathrm{B}}p$ 的理想气体混合物中B的状态，与同一温度、压力为 p_{B} 的B气体作为理想气体单独存在时的状态相同。故有[①]

---

① 对上一过程进行推导：

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}}=\mathrm{d}G_{\mathrm{B}}=V_{\mathrm{B}}\mathrm{d}p$$

V_{B} 为混合物中组分B在混合物温度及总压 p 下的偏摩尔体积，对理想气体混合物也就等于组分B在温度 T 及总压 p 下的摩尔体积，$V_{\mathrm{B}}=RT/p$，积分 $V_{\mathrm{B}}\mathrm{d}p$，因混合物中B的摩尔分数为 y_{B}，始态总压力为 $p^{\ominus}/y_{\mathrm{B}}$，末态总压为 p。

$$\int_{p^{\ominus}/y_{\mathrm{B}}}^{p}V_{\mathrm{B}}\mathrm{d}p=\int_{p^{\ominus}/y_{\mathrm{B}}}^{p}\frac{RT}{p}\mathrm{d}p=RT\ln\frac{p}{p^{\ominus}/y_{\mathrm{B}}}=RT\ln\frac{y_{\mathrm{B}}p}{p^{\ominus}}$$
$$=RT\ln\frac{p_{\mathrm{B}}}{p^{\ominus}}$$

因

$$\mu_{\mathrm{B(pg)}}-\mu_{\mathrm{B(g)}}^{\ominus}=\int_{\mu_{\mathrm{B(g)}}^{\ominus}}^{\mu_{\mathrm{B(pg)}}}\mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}}=\int_{p^{\ominus}/y_{\mathrm{B}}}^{p}V_{\mathrm{B}}\mathrm{d}p$$

故得

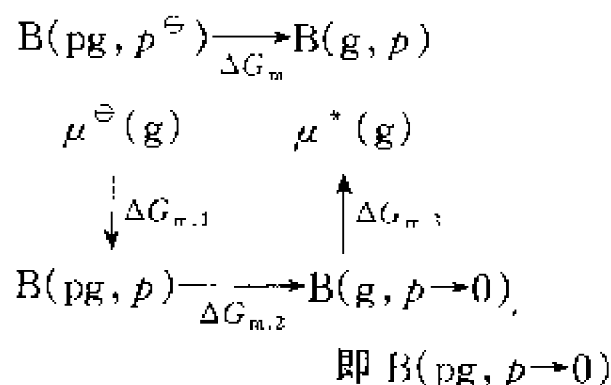
$$\mu_{\mathrm{B(pg)}}=\mu_{\mathrm{B(g)}}^{\ominus}+RT\ln(p_{\mathrm{B}}/p^{\ominus})$$

$$\mu_{B(pg)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(p_B/p^{\ominus}) \tag{4.3.3}$$

3. 纯真实气体的化学势

一定温度下,真实气体的标准态规定该温度及标准压力 $p^{\ominus}$ 下的假想的纯态理想气体。

为了推导纯真实气体在压力 p 下的化学势 $\mu^*(g)$ 与标准态下该气体化学势 $\mu^{\ominus}(g)$ 的差值,假设另一途径。此途径分三步,每步均在温度 T 下进行。先让标准态下的假想的理想气体变至压力 p 下的理想气体,再让此气体变至 $p \to 0$ 的气体(真实气体,在 $p \to 0$ 时可看成理想气体),最后将此 $p \to 0$ 的真实气体变至压力 p 下的真实气体。



摩尔吉布斯函数变为

$$\Delta G_m = \mu^*(g) - \mu^{\ominus}(g)$$

$$\Delta G_{m,1} = RT\ln(p/p^{\ominus})$$

$$\Delta G_{m,2} = \int_p^0 V_m^*(pg)\mathrm{d}p = -\int_0^p V_m^*(pg)\mathrm{d}p$$

$$\Delta G_{m,3} = \int_0^p V_m^*(g)\mathrm{d}p$$

式中 $V_m^*(g)$ 为该温度下纯真实气体的摩尔体积,它是压力的函数。

因 $\Delta G_m = \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,3}$,故得

$$\mu^*(g) - \mu^{\ominus}(g) = RT\ln(p/p^{\ominus}) + \int_0^p \{V_m^*(g) - V_m^*(pg)\}\mathrm{d}p$$

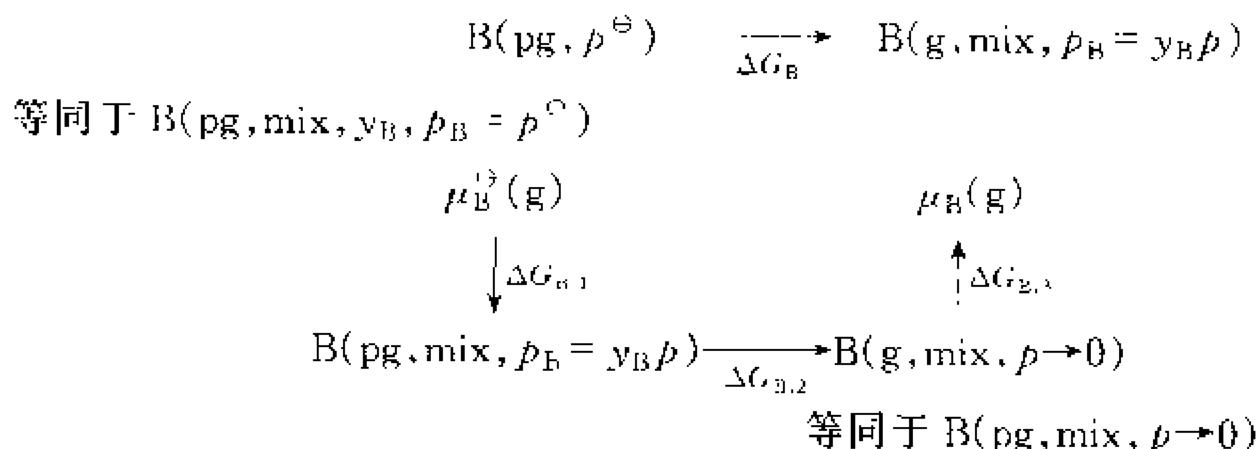
式中 $\{V_m^*(g) - V_m^*(pg)\}$ 表示同样温度压力下真实气体的摩尔体积与理想气体摩尔体积之差。可见纯真实气体与理想气体化学势的差别是由于两者在同样温度压力下摩尔体积不同造成的。

因 $V_m^*(pg) = RT/p$,故得

$$\mu^*(g) = \mu_{(g)}^{\ominus} + RT\ln(p/p^{\ominus}) + \int_0^p \{V_m^*(g) - RT/p\}\mathrm{d}p \tag{4.3.4}$$

4. 真实气体混合物中任一组分的化学势

同一温度 T 下，真实气体混合物中任一组分 B 的化学势 $\mu_B(g)$ 与其标准化学势 $\mu_B^\ominus(g)$ 之间关系的推导与上述方法类似。假设如下途径，其中 ΔG_B 均为 B 的摩尔吉布斯函数变。



始态即标准态，为纯 B 在 T，$p^\ominus$ 下的理想气体，这等同于组成与真实气体混合物相同的理想气体混合物中分压力 $p_B = p^\ominus$ 的气体 B。三个假想步骤分别为：将理想气体混合物改变压力至总压与真实气体混合物压力 p 相等；总压力 p 的理想气体混合物减压至 $p \to 0$，这时的状态与 $p \to 0$ 的真实气体混合物的状态相同；再将 $p \to 0$ 的真实气体混合物压缩至总压力为 p 的末态。

同上类似，气体 B 的摩尔吉布斯函数变为

$$\Delta G_{m,B} = \mu_{B(g)} - \mu_{B(g)}^\ominus$$

$$\Delta G_{m,B,1} = RT\ln(p_B/p^\ominus)$$

式(4.1.10)$d\mu_B = dG_B = V_B dp$ 中 V_B 应为气体混合物中 B 的偏摩尔体积。理想气体混合物中 B 的偏摩尔体积与其在同样温度及混合物总压下纯气体时的摩尔体积 $V_m^*(pg)$ 相同，故得

$$\Delta G_{B,2} = \int_p^0 V_B(pg)dp = \int_p^0 V_m^*(pg)dp = -\int_0^p V_m^*(pg)dp$$

$$\Delta G_{B,3} = \int_0^p V_{B(g)}dp$$

式中 $V_{B(g)}$ 为真实气体混合物中组分 B 在同样温度及总压 p 下的偏摩尔体积。

因 $\Delta G_B = \Delta G_{B,1} + \Delta G_{B,2} + \Delta G_{B,3}$，于是得出真实气体混合物中任一组分 B 的化学势的关系式：

$$\mu_{B(g)} - \mu_{B(g)}^\ominus = RT\ln(p_B/p^\ominus) + \int_0^p \{V_{B(g)} - V_m^*(pg)\}dp$$

式中$\{V_{B(g)}-V_m^*(pg)\}$为真实气体混合物中组分B在同样温度T及总压p下的偏摩尔体积与理想气体摩尔体积之差。

最后得

$$\mu_{B(g)}=\mu_{B(g)}^{\ominus}+RT\ln(p_B/p^{\ominus})+\int_0^p\{V_{B(g)}-RT/p\}dp \quad (4.3.5)$$

因为这一关系式具有普遍意义,它对于真实气体、理想气体及它们的混合物中的任一组分B均适用,故作为气体B在温度T及总压p下的化学势的定义式。

对于纯真实气体,式(4.3.5)中的$V_{B(g)}$等于纯真实气体摩尔体积$V_m^*(g)$,于是该式成为式(4.3.4);对于理想气体混合物,式(4.3.5)中组分B在总压p下的偏摩尔体积$V_{B(g)}$即等于在同样温度及总压下的摩尔体积RT/p,于是该式中的积分项等于零,即成为式(4.3.3);对于纯理想气体$V_{B(g)}=RT/p$, $p_B=p$,于是式(4.3.5)即成为式(4.3.2)。

§4.4 拉乌尔定律和亨利定律

液态溶液和液态混合物的一个重要性质是它们的蒸气压。本章讨论的溶液指的是非电解质溶液。

描述一定温度下理想稀溶液中溶剂或理想液态混合物中任一组分的蒸气压与液相组成的公式即拉乌尔定律;描述一定温度下理想稀溶液中挥发性溶质的蒸气压或在溶剂中难溶解气体的压力与溶液组成的公式即亨利定律。

混合物的组成标度以摩尔分数最为方便,因为这种组成变量对混合物中各个组分均是相同的,§1.2中曾说明液态混合物任一组分B的摩尔分数用x_B表示。溶液的组成标度主要用溶质B的质量摩尔浓度b_B,也介绍历史上使用过的溶质B的物质的量浓度c_B。

1. 拉乌尔定律

在一定温度下于纯溶剂A中加入溶质B,无论溶质挥发与否,溶剂A在气相中的蒸气分压p_A就要下降。1886年拉乌尔(Raoult F M)根据实验得出结论:稀溶液中溶剂的蒸气压等于同一温度下纯溶剂的饱和蒸气压与溶液中溶剂的摩尔分数的乘积。此即**拉乌尔定律**。用公式表示,即

$$p_A=p_A^*x_A \quad (4.4.1)$$

式中p_A^*为在同样温度下纯溶剂的饱和蒸气压,x_A为溶液中溶剂的摩尔分数。

将任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律的液态混合物定义为理想

液态混合物。因此，由B，C形成的理想液态混合物中的任何一种组分B，在全部组成范围内即在 $0 \leqslant x_B \leqslant 1$ 内，拉乌尔定律均适用。

2. 亨利定律

1803年亨利(Henry W)在研究中发现，一定温度下气体在液体溶剂中的溶解度与该气体的压力成正比。这一规律对于稀溶液中挥发性溶质也同样适用。

一般来说，气体在溶剂中的溶解度很小，所形成的溶液属于稀溶液范围。气体B在溶剂A中溶液的组成无论是由B的摩尔分数 x_B，质量摩尔浓度 b_B，浓度 c_B 等表示时，均与气体溶质B的压力近似成正比①。用公式表示时亨利定律可以有多种形式。如

$$p_B = k_{x,B} x_B \tag{4.4.2}$$

$$p_B = k_{b,B} b_B \tag{4.4.3}$$

$$p_B = k_{c,B} c_B \tag{4.4.4}$$

因此，**亨利定律**可表述为：在一定温度下，稀溶液中挥发性溶质在气相中的平衡分压与其在溶液中的摩尔分数(或质量摩尔浓度、物质的量浓度)成正比。比例系数称为亨利系数。

由于亨利定律中溶液组成标度的不同，亨利系数的单位不同，一定温度下同一溶质在同一溶剂中的数值也不一样。k_x，k_b，k_c 的单位分别为Pa，$\mathrm{Pa \cdot mol^{-1} \cdot kg}$，$\mathrm{Pa \cdot mol^{-1} \cdot m^3}$。

应当注意：尽管亨利定律式(4.4.2)与拉乌尔定律式(4.4.1)形式类似，组成均用摩尔分数表示，但式(4.4.1)中的 p_A^* 为纯溶剂A在同样温度下的饱和蒸气压，而式(4.4.2)中的 $k_{x,B}$ 并不具有纯溶质B在同样温度下液体饱和蒸气压的意义，后面还要介绍。

此外，当涉及到气体在溶剂中的溶解度时，还常用单位体积溶剂中溶解的标准状况下气体的体积来表示。

温度不同，亨利系数不同，温度升高，挥发性溶质的挥发能力增强，亨利系数增大。换言之，同样分压下温度升高，气体的溶解度减小。

若有几种气体同时溶于同一溶剂中形成稀溶液时，每种气体的平衡分压与

---

①
$$x_B = \frac{b_B}{(1/M_A) + b_B} = \frac{M_A b_B}{1 + M_A b_B}$$

$$x_B = \frac{c_B}{(\rho - M_B c_B)/M_A + c_B} = \frac{M_A c_B}{\rho + (M_A - M_B) c_B}$$

式中 ρ 为溶液的密度，若以 ρ_A 表示纯溶剂A的密度，对稀溶液，b_B，c_B 均很小，故有

$$x_B \approx M_A b_B \approx M_A c_B / \rho_A$$

其溶解度关系均分别适用亨利定律。空气中的 N_2 和 O_2 在水中的溶解就是这样的例子。

表 4.4.1 给出了 25℃ 下几种气体在水中和在苯中的亨利系数。

表 4.4.1 几种气体在水和苯中的亨利系数 k_x(25℃)

气体		H_2	N_2	O_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
$\frac{k_x}{GPa^*}$	水为溶剂	7.2	8.68	4.40	5.79	0.166	4.18	0.135	1.16	3.07
	苯为溶剂	0.367	0.239		0.163	0.114	0.0569			

* 1GPa = 10^9 Pa。

*3. 拉乌尔定律和亨利定律的微观解释

当纯溶剂 A 溶解了少量溶质 B 后，虽然 A－B 分子间受力情况与 A－A 分子间受力情况不同，但由于 B 的含量很少，对于每个 A 分子来说，其周围绝大多数的相邻分子还是同种分子 A，故可认为其总的受力情况与同温度下在纯液体 A 中的受力情况相同，因而液面上每个 A 分子逸出液面进入气相的概率与纯液体中的相同。但因溶液中有一定量的溶质 B，使单位液面上 A 分子数占液面总分子数的分数从纯溶剂时的 1 下降至溶液的 x_A，致使单位液面上溶剂 A 的蒸发速率按比例下降，因之溶液中溶剂 A 的饱和蒸气压也相应地按比例下降，即有 $p_A \propto x_A$。从 $x_A = 1$（纯溶剂）时，$p_A = p_A^*$ 可知，比例系数等于纯溶剂在同样温度下的饱和蒸气压。

当挥发性溶质 B 溶于溶剂 A 中成稀溶液时，B 分子周围几乎完全由 A 分子所包围，其受力情况由 A－B 间作用力所决定。这种受力情况在稀溶液范围内并不因溶液组成变化而有多大的改变。因此，溶质 B 由单位溶液表面上的蒸发速率正比于溶液表面 B 分子的数目。在溶解平衡时，气相中 B 在单位表面上的凝结速率又与蒸发速率相等，故气相中 B 的平衡分压力正比于溶液中 B 的摩尔分数。由于 A－B 间的作用力一般不同于纯液体 B（如果存在液态的话）中 B－B 间的作用力，使得亨利定律中的比例系数 $k_{x,B}$ 不同于纯 B 的饱和蒸气压 p_B^*[①]。

拉乌尔定律对于溶剂和亨利定律对于溶质，均只有对无限稀的溶液即理想稀溶液才是准确的，但在溶质的摩尔分数接近于 0（即稀溶液）的很小范围内两个定律还是近似成立的。如果 A 和 B 的性质较接近，适用的范围也较宽些。

4. 拉乌尔定律与亨利定律的对比

两个定律的差别可由图 4.4.1 形象地表示出来。系统由 A，B 两种液体在

① 这是指在讨论的温度下，物质 B 能够呈现液态而言。若温度高于 B 的临界温度，它将不能以液态存在，更谈不上饱和蒸气压了。

一定温度下混合而成，纵坐标为压力 p，横坐标为组成 x_B。图中左、右两侧各有一稀溶液区，p_A^* 和 p_B^* 分别代表纯液体 A 和 B 的饱和蒸气压；$k_{x,A}$和 $k_{x,B}$分别代表 A 溶于 B 的溶液和 B 溶于 A 的溶液中溶质的亨利系数。图中两条实线分别为 A 和 B 在气相中的蒸气分压 p_A 和 p_B 随组成的关系；实线下面的两条虚线分别代表按拉乌尔定律计算的 A 和 B 的蒸气压。

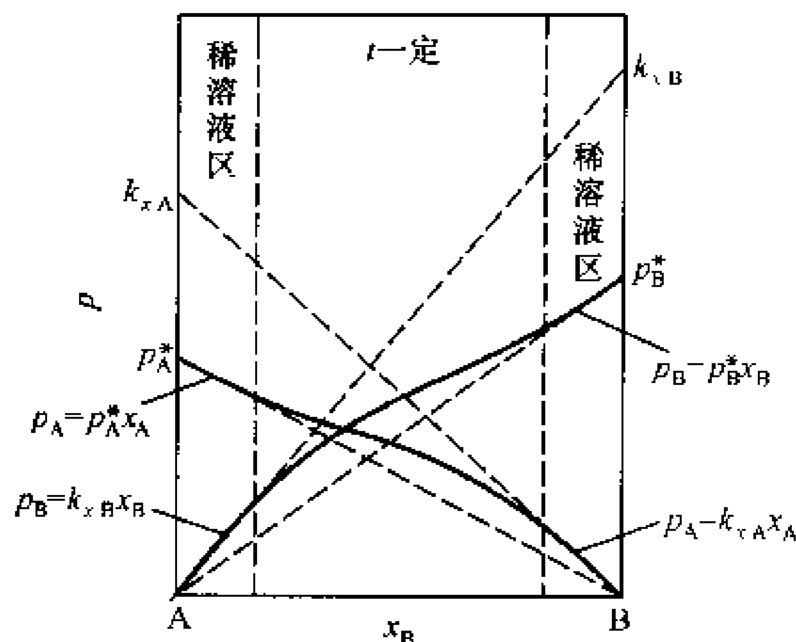


图 4.4.1　二组分液态完全互溶系统中组分的蒸气压与组成的关系

从图 4.4.1 可以看出，对于组分 A，在左侧稀溶液区它作为溶剂，p_A 与 x_A 成正比，比例系数为 p_A^*，符合拉乌尔定律；在稀溶液区以外，p_A 的实际值与按拉乌尔定律的计算值有明显的偏差；到了右侧稀溶液区，A 作为溶质，虽然 p_A 与 x_A 并不符合拉乌尔定律，但 p_A 与 x_A 还是成正比的，比例系数为 $k_{x,A}$，符合亨利定律。显然 $k_{x,A} \neq p_A^*$。对于组分 B 的分析和 A 类似，请读者自己练习。

例 4.4.1　97.11℃ 时，纯水（H_2O）的饱和蒸气压为 91.3 kPa。在此温度下，乙醇（C_2H_5OH）的质量分数为 3% 的乙醇水溶液上，蒸气总压为 101.325 kPa。

今有另一乙醇的摩尔分数为 2% 的乙醇水溶液，求此水溶液在 97.11℃ 下的蒸气总压。

解：两溶液均按乙醇在水中的稀溶液考虑。水 H_2O(A)适用于拉乌尔定律，乙醇 C_2H_5OH(B)适用于亨利定律。

在 97.11℃ 下纯水的饱和蒸气压 p_A^* 已知，乙醇在水中的亨利系数需要由题给 $w_B=3\%$ 乙醇水溶液蒸气总压求出。所求溶液的组成以乙醇的摩尔分数表示，故要将题给质量分数换算成摩尔分数，求出 $k_{x,B}$。

以 m_A，m_B 分别代表溶液中水和乙醇的质量，M_A，M_B 分别代表水和乙醇的摩尔质量，$M_A=18.015\ g\cdot mol^{-1}$，$M_B=46.069\ g\cdot mol^{-1}$。由质量分数换算成摩尔分数的公式为

$$x_B=\frac{m_B/M_B}{m_A/M_A+m_B/M_B}=\frac{w_B/M_B}{w_A/M_A+w_B/M_B}$$

将 $w_B=3\%$，$w_A=97\%$ 代入求得

$$x_B=\frac{3/46.069\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{97/18.015\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+3/46.069\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.01195$$

稀溶液蒸气总压与溶液中各组分摩尔分数的关系为

$$p=p_A+p_B=p_A^*x_A+k_{x,B}x_B$$

对题给 $w_B=3\%$ 的溶液，将 $p=101.325\ \text{kPa}$，$p_A^*=91.3\ \text{kPa}$，$x_A=1-x_B=0.98805$，$x_B=0.01195$ 代入，求得

$$\begin{aligned}k_{x,B}&=(101.325-91.3\times0.98805)\text{kPa}/0.01195\\&=930\ \text{kPa}\end{aligned}$$

再按上述由摩尔分数求总压公式，将 $x_A=0.98$，$x_B=0.02$ 及 p_A^*，$k_{x,B}$值代入，得所求溶液的总压为

$$p=(91.3\times0.98+930\times0.02)\text{kPa}=108.1\ \text{kPa}$$

§4.5 理想液态混合物

本节将讨论理想液态混合物中任一组分化学势的表达式，及理想液态混合物的混合性质。

1．理想液态混合物

若液态混合物中任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律，则该混合物称为**理想液态混合物**，简称为**理想混合物**。

理想混合物之所以具有这一性质，定性地讲是由于形成混合物的各组分的物理性质相近，各种分子之间的相互作用力与它们各自处于纯态时同种分子之间的相互作用力相同的缘故。以由组分 B 和组分 C 形成的理想混合物中的 B 为例，在任意组成的混合物中，对分子 B 来说，尽管它周围邻近的其它分子中有同种分子 B，也有异种分子 C，但分子 B 在混合物中的受力情况与同样温度下组分 B 为纯液态时的受力情况相同，只不过由于有其它种类分子的存在，使得单位液态混合物表面上组分 B 所占的分数（摩尔分数）由纯液态时的 1 减少至混合物中的 x_B，因而混合物中组分 B 的蒸气压必然为纯液态 B 的饱和蒸气压 p^* 的 x_B 倍。混合物中组分 C 的情况与组分 B 相同。这样，混合物中的任一组分 B 在全部组成范围内均遵循拉乌尔定律。于是有理想液态混合物的定义式

$$p_B=p_B^*x_B\quad(0\leqslant x_B\leqslant1)\tag{4.5.1}$$

如同理想气体是研究气体性质的模型一样，理想混合物是研究液体混合性

质的一种简化的理论模型。严格的理想混合物在客观上是不存在的。但是，某些物质的混合物，如结构异构体的混合物，o－二甲苯和 p－二甲苯，o－二甲苯和 m－二甲苯，可以认为是理想混合物；紧邻同系物的混合物，苯和甲苯，甲醇和乙醇，近似认为是理想混合物。

2. 理想液态混合物中任一组分的化学势

利用一组分在气、液两相平衡时化学势相等的原理，结合气体化学势表达式及理想液态混合物的定义式，推导理想液态混合物中任一组分的化学势与混合物组成的关系式

若在温度 T 下，组分 B,C,D,…形成理想液态混合物。各组分的摩尔分数分别为 $x_B, x_C, x_D, \cdots$。

气、液两相平衡时，理想液态混合物中任一组分 B 在液相中的化学势 $\mu_{B(l)}$ 等于它在气相中的化学势 $\mu_{B(g)}$，即

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$$

若与理想液态混合物成平衡的蒸气压力 p 不大，可以近似认为是理想气体混合物，则按照式(4.3.3)

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(p_B/p^{\ominus})$$

再根据理想液态混合物的定义式 $p_B = p_B^* x_B$，代入上式得

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(p_B^*/p^{\ominus}) + RT\ln x_B \tag{4.5.2}$$

对于纯液体 B，即 $x_B = 1$，液体的饱和蒸气压为 p_B^*，故在温度 T，压力 p 下纯液体 B 的化学势为

$$\mu_{B(l)}^* = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(p_B^*/p^{\ominus}) \tag{4.5.3}$$

将式(4.5.3)代入前式，有

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT\ln x_B \tag{4.5.4}$$

此式由理想液态混合物的定义式(4.5.1)得到，故也是它的等效定义式。

因液态混合物中组分 B 的标准态规定为同样温度 T，压力为标准压力 $p^{\ominus}$ 下的纯液体，其标准化学势为 $\mu_{B(l)}^{\ominus}$，故要由热力学基本方程求出 $\mu_{B(l)}^*$ 与 $\mu_{B(l)}^{\ominus}$ 的关系。对纯液体 B 应用 $dG_m = -S_m dT + V_m dp$，因 $dT = 0$，故当压力从 $p^{\ominus}$ 变至 p 时，纯液体 B 的化学势从 $\mu_{B(l)}^{\ominus}$ 变至 $\mu_{B(l)}^*$，于是

$$\mu_{B(l)}^* = \mu_{B(l)}^{\ominus} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,B(l)}^* dp \tag{4.5.5}$$

式中 $V^*_{m,B(l)}$ 为纯液态 B 在温度 T 下的摩尔体积。

将式(4.5.5)代入式(4.5.4)，最后得到一定温度下理想液态混合物中任一组分 B 的化学势与混合物组成的关系式：

$$\mu_{B(l)} = \mu^{\ominus}_{B(l)} + RT\ln x_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V^*_{m,B(l)}\mathrm{d}p \tag{4.5.6}$$

通常情况下，p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大，式(4.5.6)中的积分项可以忽略，故该式可近似写作

$$\mu_{B(l)} = \mu^{\ominus}_{B(l)} + RT\ln x_B \tag{4.5.7}$$

除非特别需要，今后将经常使用这一公式。

3. 理想液态混合物的混合性质

理想液态混合物的混合性质指的是在恒温恒压下由物质的量分别为 n_B，n_C 的纯液体 B 和 C 相互混合形成组成 $x_B = n_B/(n_B + n_C)$，$x_C = 1 - x_B$ 的理想液态混合物这一过程中，系统的四个重要性质 V,H,S,G 的变化。虽然下面以形成两组分理想混合物为例，但其结论对于形成多组分混合物也是适用的。

在下面的推导过程中，均要由理想液态混合物中任一组分 B 的等效定义式，即其化学势表达式(4.5.4)出发，应用热力学公式导出该组分在理想液态混合物中的偏摩尔量与同样温度压力下纯液态时摩尔量之间的关系。为了简便起见，在不致造成误会的情况下，本小节对纯液体及液态混合物中的状态标注(l)均予省去。这样式(4.5.4)即写作 $\mu_B = \mu^*_B + RT\ln x_B$。

(1) $\Delta_{mix}V = 0$　在一定温度，混合物的组成不变的情况下，将式(4.5.4)对 p 求偏导数

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T,x} = \left\{\frac{\partial}{\partial p}(\mu^*_B + RT\ln x_B)\right\}_{T,x} = \left(\frac{\partial \mu^*_B}{\partial p}\right)_T$$

根据式(4.1.10)有 $(\partial\mu_B/\partial p)_{T,x} = V_B$ 及 $(\partial\mu^*_B/\partial p)_T = V^*_{m,B}$，得

$$V_B = V^*_{m,B}$$

上式说明理想液态混合物中任一组分的偏摩尔体积等于该组分纯液体在同样温度、压力下的摩尔体积。所以混合过程系统体积的变化为

$$\Delta_{mix}V = n_B V_B + n_C V_C - (n_B V^*_{m,B} + n_C V^*_{m,C}) = 0$$

即几种纯液体恒温恒压混合成理想液态混合物时混合前后系统的体积不变。

(2) $\Delta_{mix}H = 0$　将式(4.5.4)除以 T

$$\frac{\mu_B}{T} = \frac{\mu_B^*}{T} + R\ln x_B$$

在恒压、组成不变的条件下，求上式对 T 的偏导数：

$$\left(\frac{\partial(\mu_B/T)}{\partial T}\right)_{p,x} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_B^*}{T} + R\ln x_B\right)\right]_{p,x} = \left(\frac{\partial(\mu_B^*/T)}{\partial T}\right)_p$$

由式(3.10.10)，$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$，得 $\left(\frac{\partial(\mu_B/T)}{\partial T}\right)_{p,x} = -\frac{H_B}{T^2}$ 及 $\left(\frac{\partial(\mu_B^*/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H_{m,B}^*}{T^2}$。故

$$H_B = H_{m,B}^*$$

上式说明理想液态混合物中任一组分的偏摩尔焓等于该组分纯液体在同样温度、压力下的摩尔焓。所以混合过程系统焓的变化为

$$\Delta_{mix}H = n_BH_B + n_CH_C - (n_BH_{m,B}^* + n_CH_{m,C}^*) = 0$$

$\Delta_{mix}H$ 为恒温恒压下的焓变，称为**混合焓**，在数值上它等于过程的热。上式表明，几种纯液体在恒温恒压下混合成理想液态混合物时，混合前后系统的焓不变，因而混合热等于零。

(3) $\Delta_{mix}S = -nR(x_B\ln x_B + x_C\ln x_C)$ 在恒温、组成不变的条件下，将式(4.5.4)对 T 求偏导数：

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{p,x} = \left[\frac{\partial}{\partial T}(\mu_B^* + RT\ln x_B)\right]_{p,x} = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T}\right)_p + R\ln x_B$$

根据式(4.1.11)有 $(\partial\mu_B/\partial T)_{p,x} = -S_B$ 及 $(\partial\mu_B^*/\partial T)_p = -S_{m,B}^*$，代入上式，得

$$S_B = S_{m,B}^* - R\ln x_B$$

上式说明理想液态混合物中任一组分的偏摩尔熵不同于该组分纯液体在同样温度、压力下的摩尔熵。

因此，混合过程的系统熵变，即**混合熵**为

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}S &= n_BS_B + n_CS_C - (n_BS_{m,B}^* + n_CS_{m,C}^*)\\ &= -n_BR\ln x_B - n_CR\ln x_C\\ &= -R(n_B\ln x_B + n_C\ln x_C)\end{aligned}$$

摩尔混合熵为

$$\Delta_{mix}S_m = \Delta_{mix}S/n = -R(x_B\ln x_B + x_C\ln x_C)$$

将液体混合成理想液态混合物的混合熵与理想气体恒温恒压混合成理想气

体混合物的混合熵的公式①对比，可知两混合熵变的公式在形式上是相同的。

因 $0<x_B<1, 0<x_C<1$，故混合熵 $\Delta_{mix}S>0$，说明液体的混合过程是一个自发过程。（因 $\Delta_{mix}H=0$，系统与环境无热交换，故环境熵变为零，系统熵变即为隔离系统的熵变。）

(4) $\Delta_{mix}G=RT(n_B\ln x_B+n_C\ln x_C)$ 由式(4.5.4)很容易得出

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}G &= n_B\mu_B+n_C\mu_C-(n_B\mu_B^*+n_C\mu_C^*)\\ &= RT(n_B\ln x_B+n_C\ln x_C)\end{aligned}$$

此式亦可由 $\Delta_{mix}G=\Delta_{mix}H-T\Delta_{mix}S$，将前面导出的 $\Delta_{mix}H$ 及 $\Delta_{mix}S$ 代入得出。

摩尔混合吉布斯函数为

$$\Delta_{mix}G_m=RT(x_B\ln x_B+x_C\ln x_C)$$

这一关系与理想气体恒温恒压混合成理想气体混合物的混合吉布斯函数的公式①也是相同的。

因 $0<x_B<1, 0<x_C<1$，故恒温恒压下液体混合过程的吉布斯函数变 $\Delta_{mix}G<0$，说明混合过程为自发过程。

§4.6 理想稀溶液

本章一开始曾提到液态混合物与溶液的区别。对于理想液态混合物中各个组分，用同样的标准态，推导了组分的化学势与混合物组成的关系式。对于溶液的理想化模型——理想稀溶液，将对溶剂 A 和溶质 B 选择不同标准态，推导出 A 和 B 的化学势与溶液组成关系的不同表示式。

理想稀溶液，即**无限稀薄溶液**，指的是溶质的相对含量趋于零的溶液。在这种溶液中，溶质分子之间的距离非常远，每一个溶剂分子或溶质分子周围几乎没有溶质分子而完全是溶剂分子。

下面仍从一组分在气液两相达到平衡时化学势相等的原理出发，分别推导出理想稀溶液中溶剂和溶质的化学势与组成关系的表示式。

---

① 恒温 T 恒压 p 下，物质的量分别为 n_B, n_C 的纯气体 B 与纯气体 C 形成理想气体混合物时：

$$\Delta_{mix}S=-n_BR\ln\frac{p_B}{p}-n_CR\ln\frac{p_C}{p}=-R(n_B\ln y_B+n_C\ln y_C)$$

$$\Delta_{mix}G=n_BRT\ln\frac{p_B}{p}+n_CRT\ln\frac{p_C}{p}=RT(n_B\ln y_B+n_C\ln y_C)$$

1. 溶剂的化学势

若在一定温度 T 下，与理想稀溶液成平衡的气体为理想气体混合物，因溶剂遵循拉乌尔定律，故按理想液态混合物中任一组分化学势的推导方法，可知溶剂的标准态即为温度 T，标准压力 $p^{\ominus}$ 下的纯液态。

如果溶液的组成用 x_A 表示时，在温度 T，压力 p 下，溶剂 A 的化学势表示式可写成与式(4.5.4)、式(4.5.6)和(4.5.7)相同的形式，这时只要将三个公式中表示任一组分 B 的下角标换成表示溶剂 A 的下角标，即可得到 A 的化学势为

$$\mu_{A(l)} = \mu^*_{A(l)} + RT\ln x_A \tag{4.6.1a}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu^{\ominus}_{A(l)} + RT\ln x_A + \int_{p^{\ominus}}^{p} V^*_{m,A(l)}\mathrm{d}p \tag{4.6.2a}$$

及在 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大情况下 A 的化学势为

$$\mu_{A(l)} \approx \mu^{\ominus}_{A(l)} + RT\ln x_A \tag{4.6.3a}$$

但是对于溶液组成变量应为 b_B。当溶液中有 B,C…等多种溶质时，组成变量应为 $b_B, b_C, \cdots$。

将 $n_A = m_A/M_A$ 代入 $x_A = \dfrac{n_A}{n_A + \sum_B n_B}$，得

$$x_A = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + \sum_B n_B} = \frac{1}{1 + M_A \sum_B (n_B/m_A)}$$

因 $b_B = n_B/m_A$，故得

$$x_A = \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B} \tag{4.6.4}$$

式中 M_A 为溶剂 A 的摩尔质量，$\sum_B b_B$ 为溶液中各溶质质量摩尔浓度之和。因

$$\ln x_A = \ln \frac{1}{1 + M_A \sum_B b_B} = -\ln(1 + M_A \sum_B b_B) \tag{4.6.5}$$

故上述三个公式相应地为

$$\mu_{A(l)} = \mu^*_{A(l)} - RT\ln(1 + M_A \sum_B b_B) \tag{4.6.1b}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu^{\ominus}_{A(l)} - RT\ln(1 + M_A \sum_B b_B) + \int_{p^{\ominus}}^{p} V^*_{m,A(l)}\mathrm{d}p \tag{4.6.2b}$$

及 p 与 $p^\ominus$ 相差不大时

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RT\ln(1 + M_A \sum_B b_B) \qquad (4.6.3b)$$

对于稀溶液，因 b_B 很小，$M_A \sum_B b_B \ll 1$，数学上有

$$\ln x_A = -\ln(1 + M_A \sum_B b_B) \approx -M_A \sum_B b_B \qquad (4.6.6)$$

将式(4.6.6)代入式(4.6.1)至式(4.6.3)，于是得到溶剂A在 T，p 下稀溶液组成 $\sum_B b_B$ 时的化学势表达式

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* - RTM_A \sum_B b_B \qquad (4.6.7)$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RTM_A \sum_B b_B + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A(l)}^* dp \qquad (4.6.8)$$

及 p 与 $p^\ominus$ 相差不大时

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus - RTM_A \sum_B b_B \qquad (4.6.9)$$

2. 溶质的化学势

和导出溶液中溶剂A的化学势的表示式类似，以挥发性溶质B为例，导出溶质的化学势 $\mu_{B(溶质)}$ 与溶液组成 b_B 的关系式，然后将其推广到非挥发性溶质。

在一定温度 T，一定压力 p 下溶液中溶质B的化学势 $\mu_{B(溶质)}$ 和与之成平衡的气相中B的化学势 $\mu_{B(g)}$ 相等，按亨利定律式(4.4.3)，气相中B的分压 $p_B = k_{b,B}b_B$。若气相看作理想气体，结合式(4.3.3)，可得

$$\begin{aligned}\mu_{B(溶质)} = \mu_{B(g)} &= \mu_{B(g)}^\ominus + RT\ln(p_B/p^\ominus) \\ &= \mu_{B(g)}^\ominus + RT\ln(k_{b,B}b_B/p^\ominus) \\ &= \mu_{B(g)}^\ominus + RT\ln(k_{b,B}b^\ominus/p^\ominus) + RT\ln(b_B/b^\ominus)\end{aligned} \qquad (4.6.10)$$

式中 $b^\ominus = 1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 称为溶质的标准质量摩尔浓度，§2.10中曾指出：溶液中溶质的标准态是在标准压力 $p^\ominus = 100\ \text{kPa}$ 及标准质量摩尔浓度 $b^\ominus = 1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 下具有理想稀溶液性质的状态。因为在 $b_B = 1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的溶液上挥发性溶质B的蒸气压已不符合亨利定律，即 $p_B \neq k_{b,B}b_B$，故溶液并非理想稀溶液，所以溶质B的标准态是一种虚拟的假想状态。其标准化学势的符号为 $\mu_{B(溶质)}^\ominus$。

因上式中 $\mu_{B(g)}^\ominus + RT\ln(k_{b,B}b^\ominus/p^\ominus)$ 为温度 T，压力 p 下，$b_B = 1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时符合亨利定律的状态下的化学势，它与同温度 $p^\ominus = 100\ \text{kPa}$ 下溶质B的标准化学势 $\mu_{B(溶质)}^\ominus$ 还不同，两者的差值为 $\int_{p^\ominus}^{p} V_{B(溶质)}^\infty dp$。式中 $V_{B(溶质)}^\infty$ 为该温度下

无限稀的溶液中溶质B的偏摩尔体积,在一定温度下它应是压力的函数。将

$$\mu_{B(g)}^{\ominus}+RT\ln(k_{b,B}b^{\ominus}/p^{\ominus})=\mu_{B(溶质)}^{\ominus}+\int_{p^{\ominus}}^{p}V_{B(溶质)}^{\infty}\mathrm{d}p \qquad (4.6.11)$$

代入式(4.6.10),得溶质B在溶液中化学势的表达式

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln(b^{B}/b^{\ominus})+\int_{p^{\ominus}}^{p}V_{B(溶质)}^{\infty}\mathrm{d}p \qquad (4.6.12)$$

在 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大时,可忽略积分项,故得理想稀溶液中溶质B的化学势为

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln(b_{B}/b^{\ominus}) \qquad (4.6.13)$$

这是常用的公式。

溶质B的标准态如图4.6.1所示。图中曲线为溶质B在气相中的分压 p_B 与溶液组成 b_B 的函数关系。虚斜线为亨利定律表示的 p_B-b_B 直线关系。可以看出在 $b_B=b^{\ominus}$ 时,亨利定律对B已不适用。

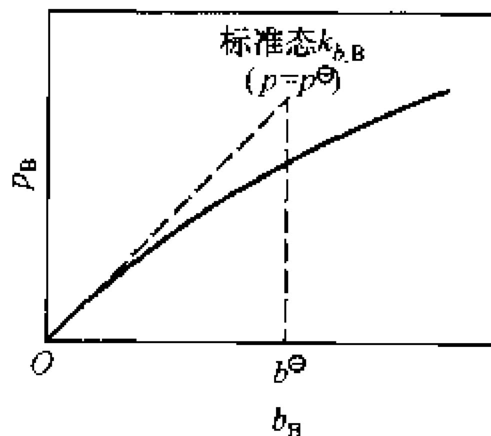


图4.6.1 挥发性溶质B的标准态

3. 其它组成标度表示的溶质的化学势

§2.10 曾指出溶液的组成标度选择溶质B的质量摩尔浓度 b_B,是因为它与温度压力无关。至于组成标度 c_B 虽然应用上有某些方便,但即使在压力不变下,c_B 还是温度的函数,故如选择以 c_B 为组成变量标度,在热力学处理上将不方便。因此,现在一些著名的热力学性质表、数据手册、热力学杂志及专著均是用 b_B 而不是用 c_B 为基础,报告标准热力学性质值。

现对以组成标度 c_B、x_B 表示的化学势表达式。做一简单介绍。

组成标度以 c_B 表示时,因 $p_B=k_{c,B}c_B$,经过与上面类似的推导,可得

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{B(g)}^{\ominus}+RT\ln(k_{c,B}c^{\ominus}/p^{\ominus})+RT\ln(c_B/c^{\ominus})$$

式中 $c^{\ominus}=1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 称为溶质的标准浓度。用这一组成标度表示的溶质的标准态则应是在标准压力 $p^{\ominus}=100$ kPa 及标准浓度 $c^{\ominus}=1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 下具有理想稀溶液性质的状态。这是一种假想的状态,其标准化学势记作 $\mu_{c,B(溶质)}^{\ominus}$。式中

$$\mu_{B(g)}^{\ominus}+RT\ln(k_{c,B}c^{\ominus}/p^{\ominus})=\mu_{c,B(溶质)}^{\ominus}+\int_{p^{\ominus}}^{p}V_{B(溶质)}^{\infty}\mathrm{d}p$$

故得组成标度以 c_B 表示的溶质的化学势表达式

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{c,B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln(c_B/c^{\ominus})+\int_{p^{\ominus}}^{p}V_{B(溶质)}^{\infty}dp \tag{4.6.14}$$

及在 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大时，理想稀溶液中溶质 B 的化学势

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{c,B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln(c_B/c^{\ominus}) \tag{4.6.15}$$

这样组成标度溶质 B 的标准态示意如图 4.6.2。

若溶质的组成标度以 x_B 表示时，因 $p_B=k_{x,B}x_B$，经过与上面类似的推导，可得

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{B(g)}^{\ominus}+RT\ln(k_{x,B}/p^{\ominus})+RT\ln x_B$$

用这一组成标度表示的溶质的标准态应是在标准压力 $p^{\ominus}=100$ kPa 及 $x_B=1$ 且具有理想稀溶液性质的状态。这种状态应是指在温度 T，标准压力 $p^{\ominus}$ 下的一种假想的纯液体 B，它在同一温度 T 及系统压力 p 下的“饱和蒸气压”应等于 $k_{x,B}$，即在 T、p 下亨利定律在 $x_B=1$ 仍适用的液体状态的纯 B。这种标准化学势记作 $\mu_{x,B(溶质)}^{\ominus}$。式中

$$\mu_{B(g)}^{\ominus}+RT\ln(k_{x,B}/p^{\ominus})=\mu_{B(溶质)}^{\ominus}+\int_{p^{\ominus}}^{p}V_{B(溶质)}^{\infty}dp$$

故得组成标度以 x_B 表示的溶质的化学势表达式

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{x,B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln x_B+\int_{p^{\ominus}}^{p}V_{B(溶质)}^{\infty}dp \tag{4.6.16}$$

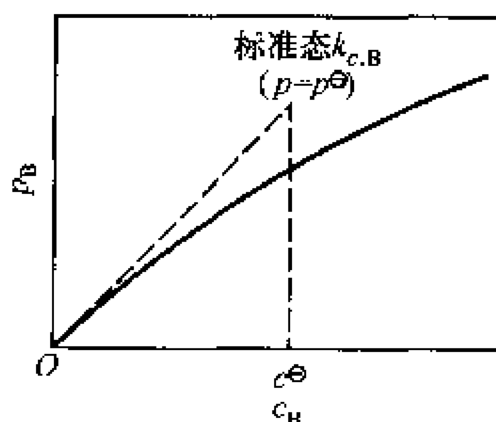


图 4.6.2 组成标度 c_B 时挥发性溶质 B 的标准态

在 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大时，理想稀溶液中溶质 B 的化学势

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{x,B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln x_B \tag{4.6.17}$$

这种组成标度的标准态如图 4.6.3 所示。

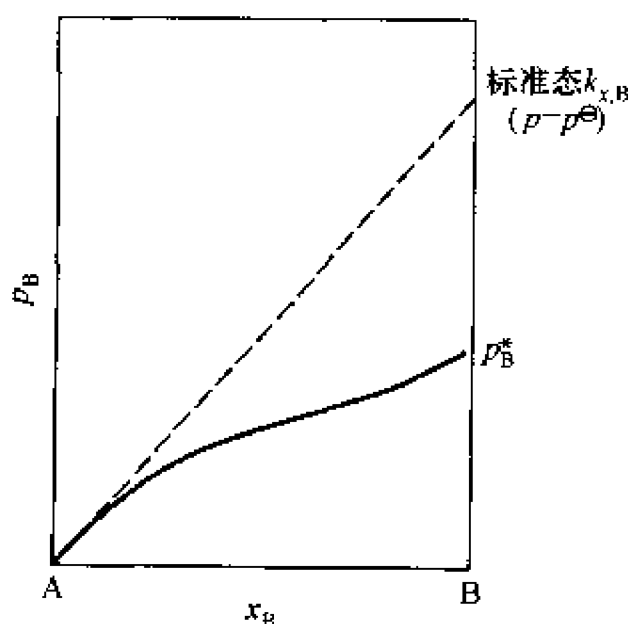


图 4.6.3 组成标度用 x_B 时挥发性溶质 B 的标准态

4. 溶质化学势表示式的应用举例——分配定律

实验证明：在一定的温度、压力下，当溶质在共存的两不互溶液体间成平衡时，若形成理想稀溶液，则溶质在两液相中的质量摩尔浓度之比为一常数。这就是能斯特(Nernst H W)**分配定律**。

醋酸在水与乙醚间的分配，碘在水与四氯化碳间的分配均是这样的例子。

这一经验定律可由溶质B在α，β两不互溶的液相间达平衡时的化学势相等推导得出。

溶质B在α，β两相中具有相同的分子形式，在一定温度压力下，B在α，β两相中的质量摩尔浓度分别为$b_B(\alpha)$和$b_B(\beta)$。当B在两相中均成理想稀溶液时，根据式(4.6.13)，并省略式中标注的“(溶质)”，有

$$\mu_B(\alpha)=\mu_B^{\ominus}(\alpha)+RT\ln\{b_B(\alpha)/b^{\ominus}\}$$

$$\mu_B(\beta)=\mu_B^{\ominus}(\beta)+RT\ln\{b_B(\beta)/b^{\ominus}\}$$

因B在α，β两相间达相平衡时$\mu_B(\alpha)=\mu_B(\beta)$，故有

$$\mu_B^{\ominus}(\alpha)+RT\ln\{b_B(\alpha)/b^{\ominus}\}=\mu_B^{\ominus}(\beta)+RT\ln\{b_B(\beta)/b^{\ominus}\}$$

整理得

$$\ln\{b_B(\alpha)/b_B(\beta)\}=\{\mu_B^{\ominus}(\beta)-\mu_B^{\ominus}(\alpha)\}/RT$$

因在一定温度下，$\mu_B^{\ominus}(\alpha)$，$\mu_B^{\ominus}(\beta)$均有确定的值，故上式中$\{\mu_B^{\ominus}(\beta)-\mu_B^{\ominus}(\alpha)\}/RT$为常数，与溶质B在两液相中的质量摩尔浓度大小无关。即尽管稀溶液中$b_B(\alpha)$，$b_B(\beta)$可以改变，但比值$b_B(\alpha)/b_B(\beta)$为常数，即

$$K=b_b(\alpha)/b_B(\beta) \tag{4.6.18}$$

K称为**分配系数**。

若溶液组成用溶质的浓度c_B表示，因

$$b_B=c_B/(\rho-c_BM_B)$$

$$c_B=b_B\rho/(1+b_BM_B)$$

对于稀溶液，可以认为$\rho\approx\rho_A$，$c_BM_B\ll\rho$，$b_BM_B\ll1$，故可得

$$c_B\approx b_B\rho_A$$

将其代入式(4.6.18)，得

$$K_c=c_B(\alpha)/c_B(\beta) \tag{4.6.19}$$

表4.6.1列出了25℃时I_2在$H_2O(\alpha)$和$CCl_4(\beta)$之间的分配。

表 4.6.1 I_2 在 $H_2O(\alpha)$与 $CCl_4(\beta)$之间的分配(25℃)

$\frac{c(\alpha)}{mol \cdot dm^{-3}}$	0.000322	0.000503	0.000763	0.00115	0.00134
$\frac{c(\beta)}{mol \cdot dm^{-3}}$	0.02745	0.0429	0.0654	0.1010	0.1196
$K = c(\alpha)/c(\beta)$	0.0117	0.0117	0.0117	0.0114	0.0112

若溶质 B 在 α 相中完全以 B 的形式存在,而在 β 相中可以有 B 及 B_2 两种分子形式存在,则在达到平衡时,应是 B 在 α,β 两相中的化学势相等 $\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$,同时在 β 相中 B 与 B_2 达到化学平衡,$2\mu_B(\beta) = \mu_{B_2}(\beta)$。

§4.7 稀溶液的依数性

稀溶液中溶剂的蒸气压下降、凝固点降低(析出固态纯溶剂)、沸点升高(溶质不挥发)和渗透压的数值,仅与一定量溶液中溶质的质点数有关而与溶质的本性无关,故称这些性质为稀溶液的依数性。严格来讲,本节依数性的公式只适用于理想稀溶液,对稀溶液只是近似适用。

1. 溶剂蒸气压下降

溶液中溶剂的蒸气压 p_A 低于同温度下纯溶剂的饱和蒸气压 p_A^*,这一现象称为溶剂的蒸气压下降。溶剂的蒸气压下降值 $\Delta p_A = p_A^* - p_A$。对稀溶液,将拉乌尔定律 $p_A = p_A^* x_A$ 代入,得

$$\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* x_A = p_A^*(1 - x_A)$$

故

$$\Delta p_A = p_A^* x_B \tag{4.7.1a}$$

即稀溶液溶剂的蒸气压下降值与溶液中溶质的摩尔分数成正比,比例系数即同温度下纯溶剂的饱和蒸气压。

式(4.7.1a)还可表示成

$$\Delta p_A / p_A^* = x_B \tag{4.7.1b}$$

即稀溶液中溶剂蒸气压下降的分数等于溶液中溶质的摩尔分数,与溶质的种类无关。

溶液中溶剂蒸气压下降的原因是溶剂的摩尔分数 x_A 小于 1。由其化学势

公式 $\mu_{A(l)} = \mu^*_{A(l)} + RT\ln x_A$ 可知，溶液中溶剂的化学势必然小于同样温度下纯溶剂的化学势，这也就是造成溶液的凝固点降低（析出固态纯溶剂）、沸点升高（溶质不挥发）和具有渗透压的原因。

2. 凝固点降低（析出固态纯溶剂）

在一定外压下，液体逐渐冷却开始析出固体时的平衡温度称为液体的凝固点，固体逐渐加热开始析出液体时的温度称为固体的熔点。对于纯物质在同样的外压下，凝固点和熔点是相同的。外压对于物质熔点的影响即第三章中介绍的克拉佩龙方程式。从该式可知在外压改变不大时，熔点的变化极小，故在大气压力下可以不必考虑压力对物质熔点的影响。

对于溶液及混合物，一般说来，凝固点和熔点并不相同。前者高于后者。溶液的凝固点不仅与溶液的组成有关，还与析出固相的组成有关。在 B 与 A 不形成固态溶液的条件下，当溶剂 A 中溶有少量溶质 B 形成稀溶液，则从溶液中析出固态纯溶剂 A 的温度，即溶液的凝固点就会低于纯溶剂在同样外压下的凝固点，并且遵循一定的公式，这就是凝固点降低现象[①]。

图 4.7.1 示意地绘出凝固点降低原理。固体、液体的饱和蒸气压不仅是温度的函数，还是外压的函数[②]，不过外压的改变对蒸气压的影响很小。图中的三条曲线均是在恒定的外压（通常在大气压力）下，溶剂 A 的蒸气压曲线。ao^* 线为固态纯 A 的蒸气压曲线，o^*c^* 线为液态纯 A 的蒸气压曲线。两曲线相交于 o^* 点。纯 A 液态、固态的蒸气压相等，两者的化学势相等 $\mu^*_{A(l)} = \mu^*_{A(s)}$，液、固两相处于相平衡状态，故 o^* 点所对应的温度 T^*_f 为纯溶剂 A 的凝固点。

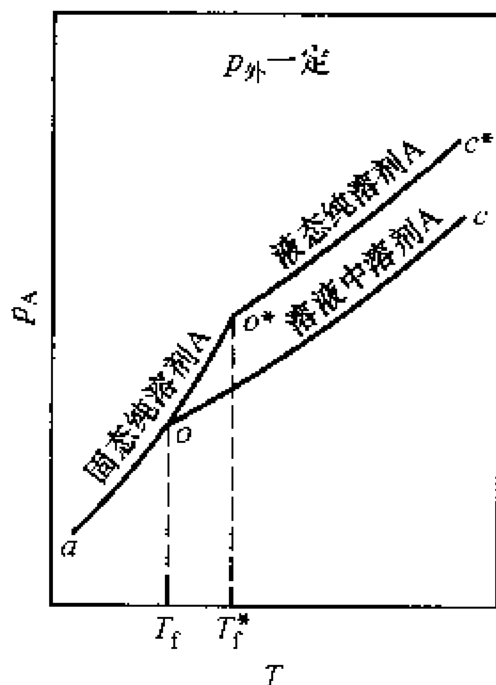


图 4.7.1　稀溶液的凝固点降低

溶液中 A 的蒸气压低于同样温度下纯液体 A 的蒸气压，因而溶液中 A 的蒸气压曲线 oc 位于纯液体 A 的蒸气压曲线 o^*c^* 线下方，该曲线与纯固体 A 的蒸气压曲线 ao^* 相交于 o 点。在 o 点，溶液中的 A 与纯固体 A 的蒸气压相等，则 $\mu_{A(l)} = \mu^*_{A(s)}$，溶液与固态纯溶剂处于相平衡，故 o 点所对应的温度为该溶液的凝固点 T_f，显然 $T_f < T^*_f$。$\Delta T_f = T^*_f - T_f$ 称为溶液的凝

① 当 B 与 A 形成固态溶液时，溶液的凝固点可能降低，也可能升高，见第六章。

② 参见§3.9。

固点降低值。

在 $T_f < T < T_f^*$ 区间，同样温度下溶液中 A 的蒸气压小于纯固体 A 的蒸气压 $\mu_{A(l)} < \mu_{A(s)}^*$，溶液中的 A 不会凝固出纯固态 A。

应用热力学原理可以推导出凝固点降低值与溶液组成的定量关系式。

在恒定外压(通常为大气压力)下，溶质 B 在溶剂 A 中的组成为 b_B，溶液的凝固点为 T，系统位于图中 oo^* 线上。溶剂 A 在纯固态和溶液中的化学势相等：

$$\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}$$

若使溶液的组成由 b_B 变至 $b_B + db_B$，溶液的凝固点相应地沿 oo^* 线由 T 变至 $T + dT$，则 A 在纯固相和溶液中的化学势也分别变至 $\mu_{A(s)}^* + d\mu_{A(s)}^*$ 和 $\mu_{A(l)} + d\mu_{A(l)}$，并且两者仍然相等，即

$$\mu_{A(s)}^* + d\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)} + d\mu_{A(l)}$$

对比两式可知，必然

$$d\mu_{A(s)}^* = d\mu_{A(l)}$$

因在恒定外压下，固态纯 A 的化学势只是温度的函数，而溶液中 A 的化学势则是温度和组成的函数，故有

$$\left(\frac{\partial \mu_{A(s)}^*}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T}\right)_{p,b_B} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial b_B}\right)_{T,p} db_B$$

代入 $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* - RTM_A b_B$，并对组分 A 应用公式 $(\partial \mu_A / \partial T)_{p,b_B} = -S_A$，得

$$-S_{m,A(s)}^* dT = -S_{A(l)} dT - RTM_A db_B$$

式中 $S_{m,A(s)}^*$ 为纯固态 A 的摩尔熵，$S_{A(l)}$ 为溶液中 A 的偏摩尔熵。$S_{A(l)} - S_{m,A(s)}^*$ 为固态纯液剂 A 变为溶液中溶剂 A 的摩尔熔化熵，并且熔化为可逆过程：

$$S_{A(l)} - S_{m,A(s)}^* = \{H_{A(l)} - H_{m,A(s)}^*\}/T$$

$H_{A(l)}$ 为组成 b_B 的溶液中 A 的偏摩尔焓，$H_{m,A(s)}^*$ 为固态纯 A 的摩尔焓。$H_{A(l)} - H_{m,A(s)}^*$ 为固态纯溶剂 A 变为溶液中溶剂 A 的摩尔熔化焓。对于稀溶液中的溶剂可以认为 $H_{A(l)} \approx H_{m,A(l)}^*$，所以，上述焓变 $H_{A(l)} - H_{m,A(s)}^* \approx H_{m,A(l)}^* - H_{m,A(s)}^* = \Delta_{fus} H_{m,A}^*$，即近似等于纯溶剂的摩尔熔化焓。于是，得

$$-M_A db_B = \frac{S_{A(l)} - S^*_{m,A(s)}}{RT} dT = \frac{H_{A(l)} - H^*_{m,A(s)}}{RT^2} dT = \frac{\Delta_{fus} H^*_{m,A}}{RT^2} dT \tag{4.7.2}$$

沿图 4.7.1 中的 $o^* o$ 线积分,温度由 T_f^* 至 T_f,组成由 0 至 b_B:

$$-\int_0^{b_B} M_A db_B = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H^*_{m,A}}{RT^2} dT$$

因为温度变化很小,可认为 $\Delta_{fus} H^*_{m,A}$不随温度而变,得

$$M_A b_B = \frac{\Delta_{fus} H^*_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) \tag{4.7.3a}$$

或

$$M_A b_B = \Delta_{fus} H^*_{m,A} \Delta T_f / R T_f T_f^* \tag{4.7.3b}$$

在常压下 $\Delta_{fus} H^*_{m,A} \approx \Delta_{fus} H^{\ominus}_{m,A}$,并认为 $T_f T_f^* \approx (T_f^*)^2$,最后得

$$\Delta T_f = \{ R(T_f^*)^2 M_A / \Delta_{fus} H^{\ominus}_{m,A} \} b_B \tag{4.7.4a}$$

令

$$K_f = R(T_f^*)^2 M_A / \Delta_{fus} H^{\ominus}_{m,A} \tag{4.7.5}$$

称为**凝固点降低系数**,则

$$\Delta T_f = K_f b_B \tag{4.7.4b}$$

这就是稀溶液的**凝固点降低公式**。式中 K_f 的数值仅与溶剂的性质有关。表 4.7.1 列出一些溶剂的 K_f 值。

表 4.7.1 几种溶剂的 K_f 值

溶 剂	水	醋 酸	苯	萘	环己烷	樟 脑
K_f/K·mol^{-1}·kg	1.86	3.90	5.10	7.0	20	40

若已知 K_f 值,通过实验测定一定组成溶液的 ΔT_f 后,就可计算出溶质的摩尔质量。

例 4.7.1 在 25.00 g 苯中溶入 0.245 g 苯甲酸,测得凝固点降低 $\Delta T_f = 0.2048$ K。试求苯甲酸在苯中的分子式。

解:由表 4.7.1 查得苯的 $K_f = 5.10$ K·mol^{-1}·kg,根据式(4.7.4b)

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

$$\Delta T_f = K_f m_B / M_B m_A$$

$$M_B = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{5.10 \text{ K·mol}^{-1}\text{·kg} \times 0.245 \text{ g}}{0.2048 \text{ K} \times 25.00 \text{ g}} = 0.244 \text{ kg·mol}^{-1}$$

已知苯甲酸 C_6H_5COOH 的摩尔质量为 0.122 kg·mol⁻¹，故苯甲酸在苯中的分子式为 $(C_6H_5COOH)_2$。

3. 沸点升高(溶质不挥发)

沸点是液体饱和蒸气压等于外压时的温度。若纯溶剂 A 中加入不挥发的溶质 B，溶液的蒸气压即溶液中溶剂 A 的蒸气压要小于同样温度下纯溶剂 A 的蒸气压。因此，溶液中 A 的蒸气压曲线位于纯 A 的蒸气压曲线的下方。图 4.7.2 绘出了在恒定外压(通常是在大气压力)下纯液体 A 和溶液中 A 的蒸气压曲线 o^*c^* 和 oc。溶液的组成为 b_B。从图可以看出，在纯溶剂 A 的沸点 T_b^* 下，A 的蒸气压等于外压时，溶液的蒸气压低于外压，故溶液不沸腾。要使溶液在同一外压下沸腾，必须使温度升高到 T_b，溶液的蒸气压等于外压时方可。显然 $T_b > T_b^*$。这种现象称为沸点升高。$\Delta T_b = T_b - T_b^*$ 称为沸点升高值。

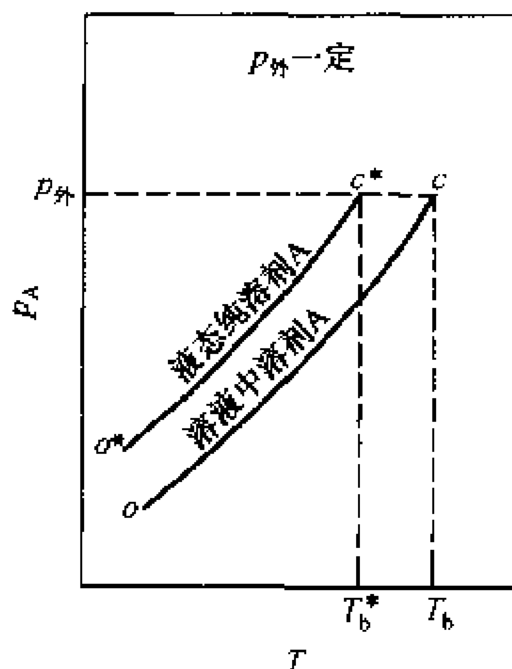


图 4.7.2 稀溶液的沸点升高

不挥发性溶质的稀溶液的沸点升高值 ΔT_b 与溶液的组成 b_B 的关系式，可用与推导凝固点降低的相同方法得出：

$$M_A b_B = -\frac{\Delta_{vap}H_{m,A}^*}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*}\right) \tag{4.7.6a}$$

或

$$M_A b_B = \Delta_{vap}H_{m,A}^* \Delta T_b / R T_b T_b^* \tag{4.7.6b}$$

在大气压力下 $\Delta_{vap}H_{m,A}^* \approx \Delta_{vap}H_{m,A}^{\ominus}$，为 A 的标准摩尔蒸发焓，并认为 $T_b T_b^* \approx (T_b^*)^2$，最后得

$$\Delta T_b = \{R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{vap}H_{m,A}^{\ominus}\} b_B \tag{4.7.7a}$$

令

$$K_b = R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{vap}H_{m,A}^{\ominus} \tag{4.7.8}$$

称为**沸点升高系数**，则

$$\Delta T_b = K_b b_B \tag{4.7.7b}$$

这就是稀溶液的**沸点升高公式**。式中 K_b 的数值仅与溶剂的性质有关。表 4.7.2 列出一些溶剂的 K_b 值。

表 4.7.2 几种溶剂的 K_b 值

溶剂	水	甲醇	乙醇	乙醚	丙酮	苯	氯仿	四氯化碳
K_b/K·mol^{-1}·kg	0.52	0.80	1.20	2.11	1.72	2.57	3.88	5.02

4. 渗透压

有许多人造的或天然的膜对于物质的透过有选择性。例如亚铁氰化铜膜只允许水而不允许水中的糖透过;有些动物膜如膀胱等,可以使水透过,却不能使摩尔质量高的溶质或胶体粒子透过。这类膜称为半透膜。

在一定温度下用一个只能使溶剂透过而不能使溶质透过的半透膜把纯溶剂与溶液隔开,溶剂就会通过半透膜渗透到溶液中使溶液液面上升,直到溶液液面升到一定高度达到平衡状态,渗透才停止,如图 4.7.3(a)所示。这种对于溶剂的膜平衡,叫作**渗透平衡**。[①] 渗透平衡时,溶剂液面和同一水平的溶液截面上所受的压力分别为 p 及 $p+\rho gh$(ρ 是平衡时溶液的密度,g 是重力加速度,h 是溶液液面与纯溶剂液面的高度差),后者与前者之差称作**渗透压**,以 Π 表示。任何溶液都有渗透压,但是如果没有半透膜将溶液与纯溶剂隔开,渗透压即无法体现。测定渗透压的一种方法,是在溶液一侧施加一额外压力使达到渗透平衡,此额外压力即为渗透压 Π,如图 4.7.3(b)所示。

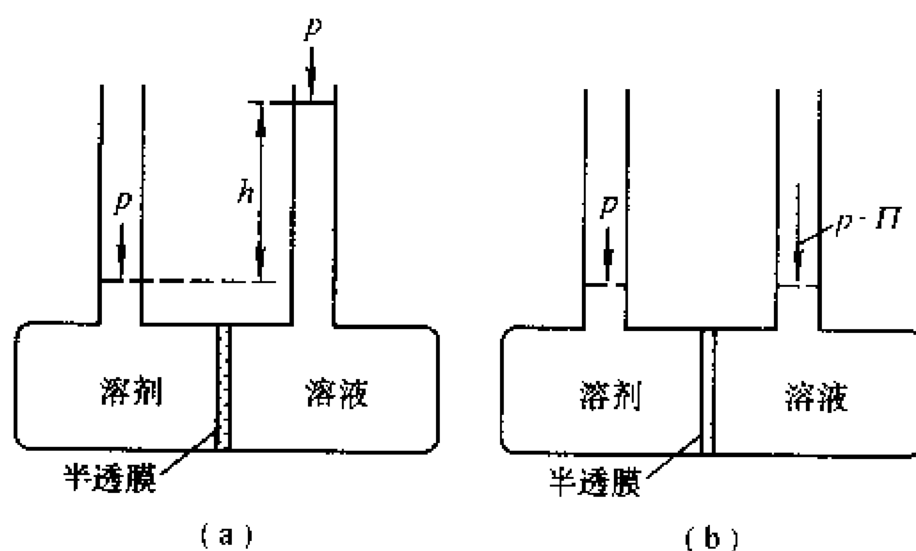


图 4.7.3 渗透平衡示意图

渗透压的大小与溶液的浓度有关,应用渗透平衡时半透膜两侧溶剂的化学势相等即可推导出这一关系。

① 还有一种对于溶液中某种离子的膜平衡,唐南(Donnan)平衡,见第十二章。

温度 T 一定时，在相同的外压 p 下，溶液中溶剂 A 的化学势 $\mu_{A(l)}$ 小于纯溶剂 A 的化学势 $\mu_{A(l)}^*$，因此，纯溶剂一侧的 A 就会自发地穿过半透膜到达溶液这一侧，这就是渗透的原因。但若将溶液一侧的外压从 p 增加到 $p+\Pi$，使溶液中溶剂 A 的化学势等于压力 p 下纯 A 的化学势时，宏观上渗透不再进行，达到渗透平衡。因此，在渗透平衡的前提下，$\mu_A=\mu_A^*$。因在 T，p 恒定时，μ_A^* 一定，要保持渗透平衡，μ_A 应不变，即当溶液组成改变 db_B，溶液一侧的压力改变 dp，溶液中溶剂 A 的化学势应保持不变，即 $d\mu_A=0$。

下面用热力学公式推导稀溶液的渗透压公式，为简便起见，纯液体 A 和溶液中的 A 均省去下角标"(l)"。稀溶液中 A 的化学势表达式采用 $\mu_A=\mu_A^*-RTM_Ab_B$ 这一近似关系式。

$$d\mu_A=\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_{T,b_B}dp+\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial b_B}\right)_{T,p}db_B=0$$

$(\partial\mu_A/\partial p)_{T,b_B}=V_{m,A}^*$ $\qquad$ $(\partial\mu_A/\partial b_B)_{T,p}=-RTM_A$，得

$$V_{m,A}^*dp-RTM_Adb_B=0$$

积分，溶液组成由 0 至 b_B，外压由 p 至 $p+\Pi$：

$$\int_p^{p+\Pi}V_{m,A}^*dp=RTM_A\int_0^{b_B}db_B$$

得

$$\Pi V_{m,A}^*=RTM_Ab_B$$

将 $b_B=n_B/m_A=n_B/n_AM_A$ 代入上式，并且 $n_AV_{m,A}^*\approx V$ 为溶液的体积，于是得

$$\Pi V=n_BRT \tag{4.7.9a}$$

或

$$\Pi=c_BRT \tag{4.7.9b}$$

式中 c_B 是溶液中溶质的浓度。此式就是稀溶液的**范特霍夫渗透压公式**。由此式可以看出，溶液渗透压的大小只由溶液中溶质的浓度决定，而与溶质的本性无关，故渗透压也是溶液的依数性质。从形式上看，渗透压公式与理想气体状态方程式是相似的。

通过渗透压的测定，可以求出大分子溶质的摩尔质量。

根据以上的讨论可以知道，在如图 4.7.3b 所示的装置中，当施加在溶液与纯溶剂上的压力差大于溶液的渗透压时，则将是溶液中的溶剂通过半透膜渗透到纯溶剂中，这种现象称为**反渗透**。反渗透最初用于海水的淡化，后来又用于工业废水的处理。

例 4.7.2 测得 30 ℃ 时某蔗糖水溶液的渗透压为 252 kPa。试求：

(1) 该溶液中蔗糖的质量摩尔浓度；

(2) 该溶液的凝固点降低值;

(3) 在大气压力下,该溶液的沸点升高值。

解:以 A 代表水 H_2O,B 代表蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$。

(1) 由式(4.7.9b)　$\Pi = c_B RT$,故

$$c_B = \Pi/RT = 252.0\times10^3 \text{Pa}/8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times303.15\ \text{K}$$
$$= 100\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

由溶质的质量摩尔浓度 b_B 与溶质的浓度 c_B 之间的关系式 $b_B = c_B/(\rho - c_B M_B)$,在 c_B 不大的稀溶液中$(\rho - c_B M_B)\approx\rho\approx\rho_A$,$\rho_A$ 为纯溶剂 A 的密度,故得 $b_B\approx c_B/\rho_A$。水的密度近似取 $\rho_A\approx10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,得

$$b_B = c_B/\rho_A = (100/10^3)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

或由 $\Pi V_{m,A}^* = RTM_A b_B$,得

$$b_B = \Pi V_{m,A}^*/RTM_A = \Pi/RT\rho_A$$
$$= 252.0\times10^3\ \text{Pa}/8.315\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times303.15\ \text{K}\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$
$$= 0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

(2) 由表 4.7.1 查得水的 $K_f = 1.86\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$,故

$$\Delta T_f = K_f b_B = 1.86\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\times0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.186\ \text{K}$$

(3) 由表 4.7.2 查得水的 $K_b = 0.52\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$,故

$$\Delta T_b = K_b b_B = 0.52\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\times0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.052\ \text{K}$$

§4.8　逸度与逸度因子

理想气体混合物中组分 B 的化学势与其分压 $p_B = y_B p$ 之间的关系式即式(4.3.3)

$$\mu_{B(pg)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(p_B/p^{\ominus})$$

比较简单,而真实气体混合物中组分 B 的化学势的表达式即式(4.3.5)

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(p_B/p^{\ominus}) + \int_0^p \{V_{B(g)} - RT/p\}\mathrm{d}p$$

则复杂得多。

为了使真实气体及其混合物中组分 B 的化学势的表达式也具有理想气体及其混合物中同样的简单形式,而引入逸度及逸度因子概念。

1. 逸度及逸度因子

气体 B 的**逸度** $\tilde{p}_B$ 是在温度 T,总压力 p 下满足如下方程

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(\tilde{p}_B/p^{\ominus}) \tag{4.8.1}$$

的物理量，它具有压力的单位。

令式(4.8.1)与式(4.3.5)相等，即可得到

$$RT\ln(\tilde{p}_B/p^{\ominus}) = RT\ln(p_B/p^{\ominus}) + \int_0^p \{V_{B(g)} - RT/p\}\mathrm{d}p$$

于是得气体 B 逸度的定义为

$$\tilde{p}_B \xlongequal{\text{def}} p_B\exp\int_0^p \{V_{B(g)}/RT - 1/p\}\mathrm{d}p \tag{4.8.2a}$$

此式对于真实气体混合物，$V_{B(g)}$为在 T，p 下 B 的偏摩尔体积。

对于纯真实气体，式中 $V_{B(g)}$即为该气体在 T，p 下的摩尔体积 $V_{m(g)}^*$，即纯真实气体的逸度为

$$\tilde{p}^* = p\exp\int_0^p \{V_{m(g)}/RT - 1/p\}\mathrm{d}p \tag{4.8.2b}$$

式(4.8.2a)用于理想气体混合物中的任一组分，因积分项等于零，故

$$\tilde{p}_B = p_B$$

该式说明理想气体混合物中任一组分的逸度等于其分压力。同理，纯理想气体的逸度等于它的压力。

气体 B 的逸度与其分压力之比称为**逸度因子**(通常称为逸度系数)，并用符号 φ 表示，即

$$\varphi_B \xlongequal{\text{def}} \tilde{p}_B/p_B \tag{4.8.3a}$$

逸度因子的量纲为一。由于理想气体的逸度等于其分压力，故理想气体的逸度因子恒等于 1。

真实气体和理想气体的 $\tilde{p}-p$ 关系及气体的标准态见图 4.8.1。

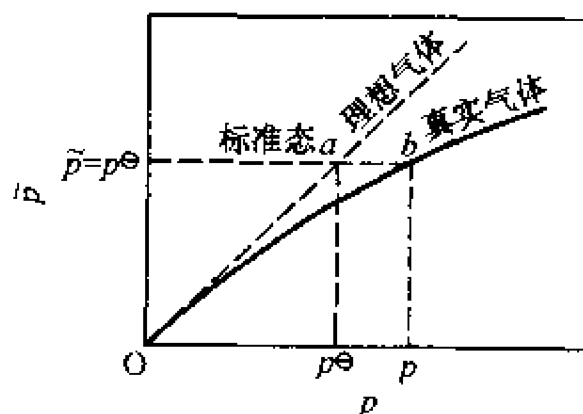


图 4.8.1 真实气体和理想气体的 $\tilde{p}-p$ 关系及标准态

从图中可以看出：理想气体的 $\tilde{p}-p$ 线为通过原点斜率为 1 的一条直线，在任意压力下均有 $\tilde{p}=p$；真实气体的 $\tilde{p}-p$ 线在原点处与理想气体重合，随着压力增大，曲线偏离理想气体的直线，图中绘出在常压下 $\tilde{p}<p$ 的真实气体的示意曲线。气体的标准态按规定为在温度 T 下、压

力为 $p^{\ominus}$ 的理想气体,即图中的 a 点。真实气体 $\tilde{p}=p^{\ominus}$ 的 b 点,虽然其化学势在数值上等于 $\mu^{\ominus}_{(g)}$,但不是标准态。因为标准态的规定涉及着摩尔焓、摩尔熵、摩尔吉布斯函数等一系列热力学数值的规定,因此要注意标准态与 $\tilde{p}=p^{\ominus}$ 状态的区别。例如,标准态时气体的摩尔焓等于相同温度零压力下真实气体的摩尔焓[1],标准摩尔熵为相同温度 $p=p^{\ominus}$ 下具有理想气体性质的摩尔熵。但图 4.9.1 中 b 点的摩尔焓不同于零压下的摩尔焓,摩尔熵也不等于标准摩尔熵,显然 b 点不是气体的标准态。

2. 逸度因子的计算及普遍化逸度因子图

逸度的计算归根结底是逸度因子的计算,因为知道了逸度因子后,即可按公式

$$\tilde{p}_{\mathrm{B}}=\varphi_{\mathrm{B}}p_{\mathrm{B}} \tag{4.8.3b}$$

计算出逸度。

根据逸度因子的定义式(4.8.3a)及逸度定义式(4.8.2a)可得

$$\varphi_{\mathrm{B}}=\tilde{p}_{\mathrm{B}}/p_{\mathrm{B}}=\exp\int_0^p\{V_{\mathrm{B(g)}}/RT-1/p\}\mathrm{d}p$$

取对数即可得

$$\begin{aligned}\ln\varphi_{\mathrm{B}}=\ln(\tilde{p}_{\mathrm{B}}/p_{\mathrm{B}})&=\int_0^p\{V_{\mathrm{B(g)}}/RT-1/p\}\mathrm{d}p\\&=\frac{1}{RT}\int_0^p\{V_{\mathrm{B(g)}}-RT/p\}\mathrm{d}p\end{aligned} \tag{4.8.4}$$

对于纯气体,式中 $V_{\mathrm{B(g)}}$ 等于摩尔体积 $V^*_{\mathrm{m(g)}}$。将真实气体的 $V^*_{\mathrm{m(g)}}$ 表示成压力 p 的函数关系代入上式积分,或在测得不同压力下的 $V^*_{\mathrm{m(g)}}$ 后作 $\{V^*_{\mathrm{m(g)}}-RT/p\}$ 对 p 图,进行图解积分,即得该气体在所需压力下的 φ。氨气(NH_3, g)在 200℃ 时的 $\{V^*_{\mathrm{m(g)}}-RT/p\}-p$ 关系图 4.8.2 可以作为图解积分法求 φ 的例子。

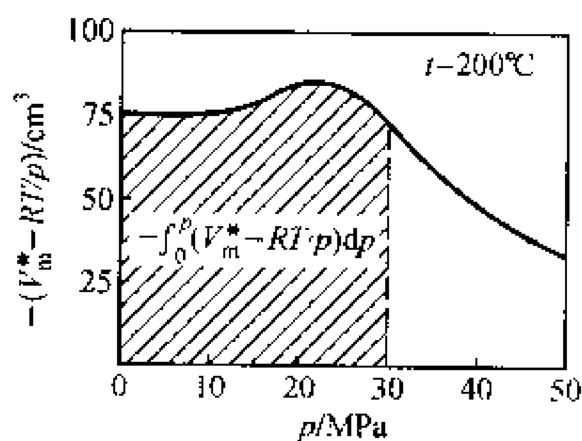


图 4.8.2 200℃ NH_3(g)的 $(V^*_{\mathrm{m}}-RT/p)-p$ 图

但是在求 φ 时更多地是应用普遍化

[1] 零压力下的真实气体具有理想气体的性质。相同温度下,理想气体的摩尔焓与压力无关,故 $p^{\ominus}$ 下假想具有理想气体性质的真实气体的摩尔焓即等于其零压力下的摩尔焓。

的逸度因子图。将式(4.8.4)中纯真实气体的摩尔体积,用 $V_m=ZRT/p$ 代入,得纯真实气体

$$\ln\varphi=\frac{1}{RT}\int_0^p(ZRT/p-RT/p)\mathrm{d}p$$

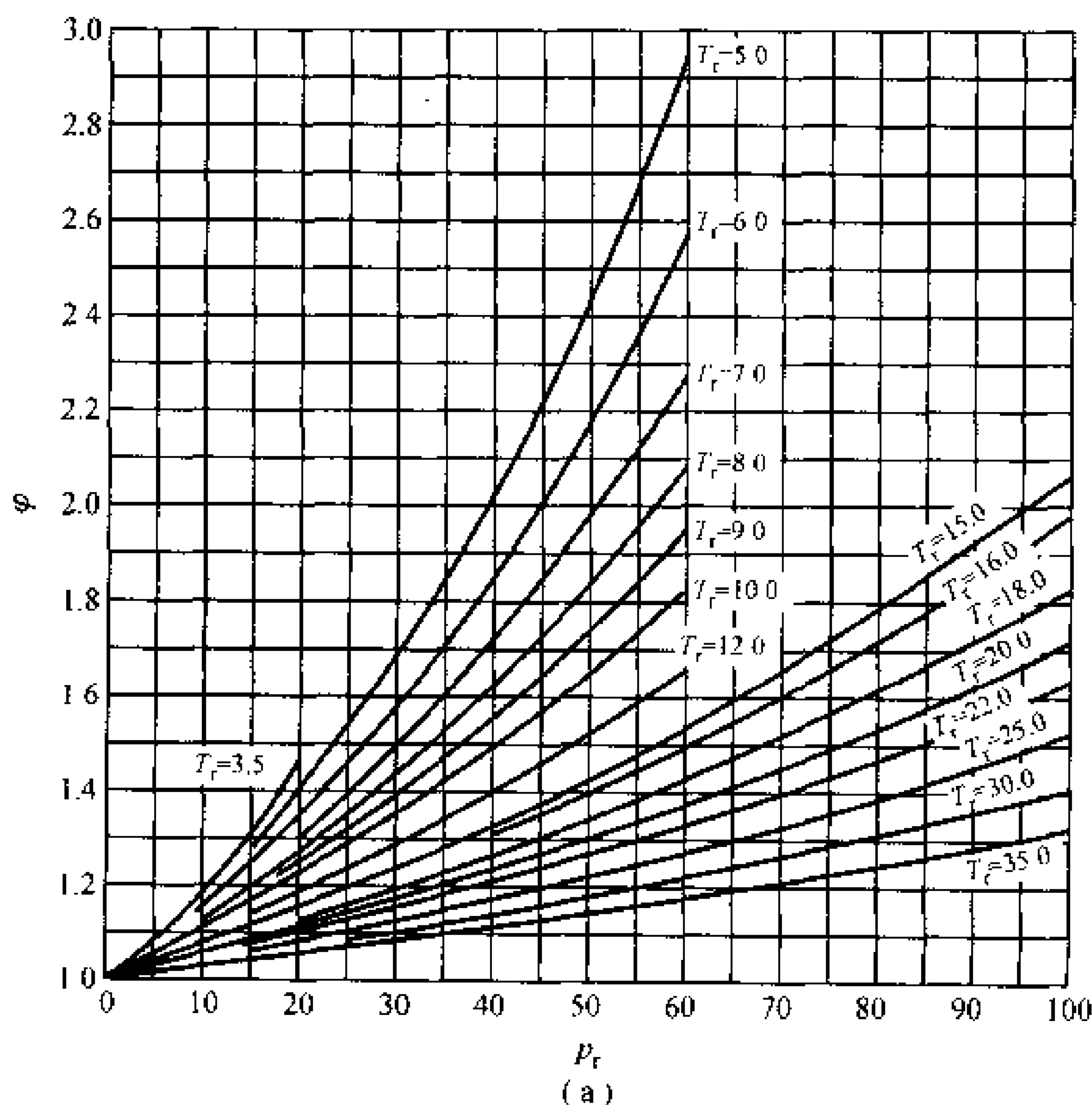
$$=\int_0^p(Z-1)\mathrm{d}p/p \tag{4.8.5a}$$

因 $p=p_r p_c$,有 $\mathrm{d}p/p=\mathrm{d}p_r/p_r$,于是得到

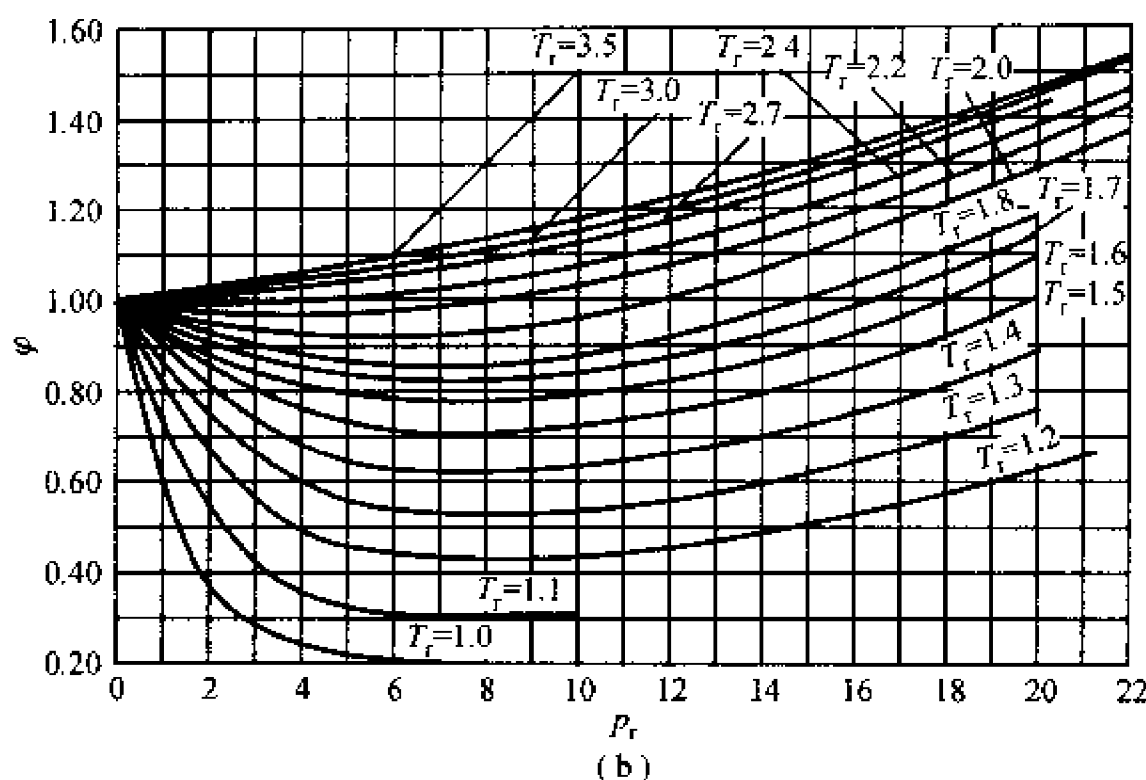
$$\ln\varphi=\int_0^{p_r}(Z-1)\mathrm{d}p_r/p_r \tag{4.8.5b}$$

在第一章对应状态原理中曾经指出,不同气体在同样的对比温度 T_r,对比压力 p_r 下,有大致相同的压缩因子,因而亦有大致相同的逸度因子。根据式(4.8.5b)即可求得一定 T_r,不同 p_r 下纯气体的 φ 值。图 4.8.3 绘出了不同 T_r 下的 $\varphi-p_r$ 曲线。因此图对任何真实气体均适用,故称为**普遍化逸度因子图**。

从图可以看出,$T_r>2.4$ 时,φ 随 p_r 增大而增大;$T_r<2.4$ 时,φ 先随 p_r 增大而减小,然后增大;在任何 T_r 下,因 $p\to0$ 时,$Z\to1$,这时 $\varphi\to1$,即 $\lim\limits_{p\to0}\varphi=\lim\limits_{p\to0}(\tilde{p}/p)=1$。



(a)



(b)

图 4.8.3　普遍化逸度因子图

3. 路易斯－兰德尔逸度规则

式(4.8.2a)对纯真实气体及真实气体混合物中任一组分 B 均适用。由此式可知,若 $V_{B(g)}=V^*_{m,B(g)}$,即混合物中组分 B 在温度 T,总压力 p 下的偏摩尔体积,等于组分 B 在混合气体温度 T 及总压 p 下单独存在时的摩尔体积,也就是说在恒定温度 T,恒定压力 p 下由几种纯真实气体形成真实气体混合物时,系统的总体积不变,$V_{(g)}=\sum_B n_B V_{B(g)}=\sum_B n_B V^*_{m,B(g)}$,这时 $\varphi_B=\varphi_B^*$。这说明,真实气体混合物的体积具有加合性时,混合气体中组分 B 的逸度因子等于该组分 B 在混合气体温度及总压下单独存在时的逸度因子,于是

$$\tilde{p}_B=\varphi_B p_B=\varphi_B p y_B=\varphi_B^* p y_B=\tilde{p}_B^* y_B \qquad (4.8.6)$$

此式说明:真实气体混合物中组分 B 的逸度等于该组分在混合气体的温度和总压下单独存在时的逸度与该组分在混合物中摩尔分数的乘积。这就是**路易斯－兰德尔(Lewis－Randall)逸度规则**。它用来计算气体混合物中各组分的逸度。但这一规则是近似的,因为在压力增大时,体积的加和性往往有较大的偏差,尤其在含有极性组分或含有临界温度相差较大的组分时,偏差就更为显著。

§4.9 活度及活度因子

将理想气体化学势的表示式中的分压力 p_B 换成真实气体的逸度 $\tilde{p}_B$ 即可表示真实气体 B 的化学势。与此相似，将理想液态混合物中一组分 B 的化学势表示式中的摩尔分数 x_B 代之以活度 a_B，即可表示真实液态混合物中组分 B 的化学势。真实溶液中的溶剂和溶质也可以类似地引入活度。

活度的概念是路易斯(Lewis G N)首先提出的。

1. 真实液态混合物

按下式定义真实液态混合物中组分 B 的**活度** a_B 及**活度因子** f_B：

$$\mu_{B(l)} \overset{\text{def}}{=\!=\!=} \mu^*_{B(l)} + RT\ln a_B \tag{4.9.1}$$

$$\mu_{B(l)} \overset{\text{def}}{=\!=\!=} \mu^*_{B(l)} + RT\ln x_B f_B \tag{4.9.2}$$

式中

$$f_B = a_B / x_B \tag{4.9.3}$$

因 $\mu^*_{B(l)}$代表了纯液态 B 在一定温度 T，压力 p 下的化学势，当 $x_B \to 1$ 时，必然 $a_B \to 1$，于是有

$$\lim_{x_B \to 1} f_B = \lim_{x_B \to 1} (a_B / x_B) = 1 \tag{4.9.4}$$

由于标准态压力定为 $p^\ominus$，故压力 p 下的化学势

$$\mu_{B(l)} = \mu^\ominus_{B(l)} + RT\ln a_B + \int_{p^\ominus}^{p} V^*_{m,B(l)} \mathrm{d}p \tag{4.9.5}$$

在常压下，积分项近似为零，故近似有

$$\mu_{B(l)} = \mu^\ominus_{B(l)} + RT\ln a_B \tag{4.9.6}$$

真实液态混合物中组分 B 的标准态为标准压力 $p^\ominus$下的纯液体 B，$\mu^\ominus_{B(l)}$为温度 T 下标准态时 B 的化学势，即标准化学势。活度 a_B 相当于“有效的摩尔分数”。活度因子 f_B 则相当于真实液态混合物中组分 B 偏离理想情况的程度。

组分 B 的活度可由测定与液相成平衡的气相中 B 的分压力 p_B 及同温度下纯液态 B 的蒸气压 p^*_B 得出。

气－液两相平衡时，液相中 B 的化学势为

$$\mu_{B(l)} = \mu^*_{B(l)} + RT\ln a_B$$

在压力不大的条件下，气相可以认为是理想气体混合物，气相中 B 的化学势表示式中可以用 B 的分压力代替其逸度，于是

$$\begin{aligned}\mu_{B(g)} &= \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(p_B/p^{\ominus}) \\ &= \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(p_B^*/p^{\ominus}) + RT\ln(p_B/p_B^*)\end{aligned}$$

根据式(4.5.2) $\mu_{B(g)}^{\ominus} + RT\ln(p_B^*/p^{\ominus}) = \mu_{B(l)}^*$，上式可写作

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(l)}^* + RT\ln(p_B/p_B^*)$$

因两相平衡时 $\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)}$，故得到

$$a_B = p_B/p_B^* \tag{4.9.7}$$

及

$$f_B = a_B/x_B = p_B/p_B^* x_B \tag{4.9.8}$$

这一关系可由图 4.9.1 看出。图中实曲线为混合物中组分 B 的蒸气压－组成线，虚斜线为假设 B 符合拉乌尔定律时的蒸气压－组成线。

设有某真实混合物组成为图中的 a 点，组分 B 的蒸气压为 p_B。根据式(4.9.7)，液态混合物中组分 B 的活度 $a_B = p_B/p_B^* = \overline{ae}/p_B^* = \overline{bd}/p_B^* = \overline{Ab}/1$，即组成为 a 的真实混合物中的 B 与组成为 b 的理想混合物中的 B 具有相同的蒸气压，即具有相同的化学势，也具有相同的活度。活度系数 $f_B = a_B/x_B = p_B/p_B^* x_B = \overline{Ab}/\overline{Aa} = \overline{ae}/\overline{ac}$，比值 $\overline{ae}/\overline{ac}$ 说明真实混合物中组分 B 偏离理想混合物的程度。

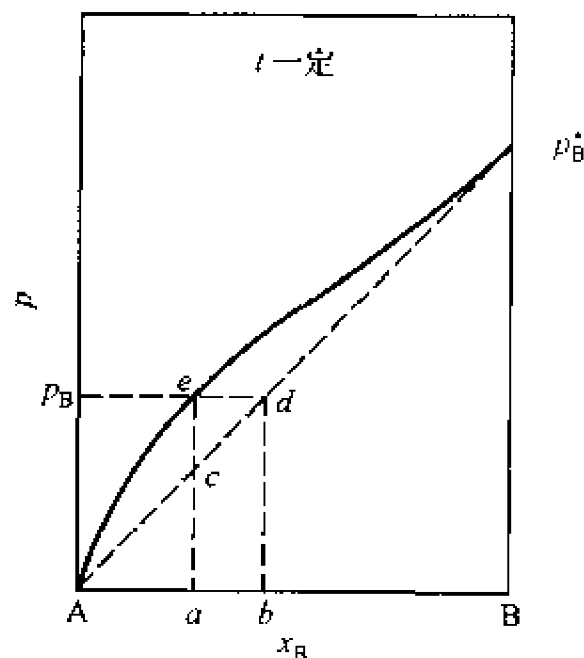


图 4.9.1　真实混合物中组分 B 的活度与活度因子

2. 真实溶液

为了使真实溶液中溶剂和溶质的化学势表示式分别与理想稀溶液中的形式相同，也是以溶剂的活度 a_A 代替 x_A，以溶质的活度 a_B 代替 $b_B/b^{\ominus}$。

对于溶剂 A，在温度 T，压力 p 下

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT\ln a_A \tag{4.9.9}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} + RT\ln a_A + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,A(l)}^* \mathrm{d}p \tag{4.9.10}$$

在 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大时

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} + RT\ln a_A \tag{4.9.11}$$

过去对溶剂 A 也与液态混合物中任一组分一样，规定 A 的活度因子 f_A 为

$$a_A = f_A x_A \tag{4.9.12}$$

但是，因为在稀溶液中溶剂的活度接近于 1，用活度因子 f_A 不能准确地表示出溶液（特别是电解质溶液）的非理想性。

为了准确地表示溶液中溶剂对于理想稀溶液的偏差，引入了渗透因子（也称为渗透系数）的概念。

合理的渗透因子 g 定义为

$$g = \ln a_A / \ln x_A \tag{4.9.13a}$$

即

$$a_A = x_A^g \tag{4.9.13b}$$

g 的量纲为一。

将式(4.9.13)代入式(4.9.9)至式(4.9.11)，则溶液中溶剂化学势的表示式分别为

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{*} + RTg\ln x_A \tag{4.9.14a}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} + RTg\ln x_A + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,A(l)}^{*} \mathrm{d}p \tag{4.9.15a}$$

当 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大时

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} + RTg\ln x_A \tag{4.9.16a}$$

将式(4.6.5) $\ln x_A = -\ln(1 + M_A \sum_B b_B)$ 代入上三式，得出用溶液中溶质的质量摩尔浓度为变量表示的溶剂的化学势为

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{*} - RTg\ln(1 + M_A \sum_B b_B) \tag{4.9.14b}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} - RTg\ln(1 + M_A \sum_B b_B) + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,A(l)}^{*} \mathrm{d}p \tag{4.9.15b}$$

当 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大时

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^{\ominus} - RTg\ln(1 + M_A \sum_B b_B) \tag{4.9.16b}$$

对于稀溶液，$\ln x_A = -\ln(1 + M_A \sum_B b_B) \approx -M_A \sum_B b_B$，定义溶剂 A 的**渗透因子** φ 为

$$\varphi \xlongequal{\text{def}} -\ln a_A / M_A \sum_B b_B \tag{4.9.17a}$$

即

$$\ln a_A = -\varphi M_A \sum_B b_B \tag{4.9.17b}$$

φ 的量纲为一。

将式(4.9.17b)代入式(4.9.9)至式(4.9.11),得到用质量摩尔浓度作为溶液组成变量表示的稀溶液中溶剂的化学势为

$$\mu_{A(l)} = \mu^*_{A(l)} - RT\varphi M_A \sum_B b_B \tag{4.9.18}$$

$$\mu_{A(l)} = \mu^\ominus_{A(l)} - RT\varphi M_A \sum_B b_B + \int_{p^\ominus}^{p} V^*_{m,A(l)} \mathrm{d}p \tag{4.9.19}$$

当 p 与 $p^\ominus$ 相差不大时

$$\mu_{A(l)} = \mu^\ominus_{A(l)} - RT\varphi M_A \sum_B b_B \tag{4.9.20}$$

渗透因子的一个重要规律是当溶质的质量摩尔浓度 $\sum_B b_B \to 0$ 时,$\varphi \to 1$。

式(4.9.9)至式(4.9.11),式(4.9.18)至式(4.9.20)是常用的公式。

在 $\sum_B b_B$ 比较小时 $\varphi \approx g$。

对于溶质B,在温度 T,压力 p 下真实溶液中化学势的表示式规定为

$$\mu_{B(溶质)} = \mu^\ominus_{B(溶质)} + RT\ln a_B + \int_{p^\ominus}^{p} V^\infty_{B(溶质)} \mathrm{d}p \tag{4.9.21}$$

$$\mu_{B(溶质)} = \mu^\ominus_{B(溶质)} + RT\ln(\gamma_B b_B / b^\ominus) + \int_{p^\ominus}^{p} V^\infty_{B(溶质)} \mathrm{d}p \tag{4.9.22}$$

式中

$$\gamma_B = a_B / (b_B / b^\ominus) \tag{4.9.23}$$

称为溶质B的**活度因子**(或称为活度系数)。并且

$$\lim_{\Sigma b \to 0} \gamma_B = \lim_{\Sigma b \to 0} \{a_B / (b_B / b^\ominus)\} = 1 \tag{4.9.24}$$

式中极限条件是 $\sum_B b_B \to 0$,即不仅所要讨论的那种溶质B的 b_B 趋于零,还要求溶液中其它溶质的 b 也同时趋于零。

在 p 与 $p^\ominus$ 相差不大时,式(4.9.21)及式(4.9.22)可分别表示成

$$\mu_{B(溶质)} = \mu^\ominus_{B(溶质)} + RT\ln a_B \tag{4.9.25}$$

$$\mu_{B(溶质)} = \mu^\ominus_{B(溶质)} + RT\ln(\gamma_B b_B / b^\ominus) \tag{4.9.26}$$

最后,像理想稀溶液一样,介绍用溶质的浓度 c_B 作为溶液组成变量来表示的真实溶液中

溶质B的化学势。同上类似，有

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{c,B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln a_{c,B}+\int_{p^{\ominus}}^{p}V_{B(溶质)}^{\infty}\mathrm{d}p \tag{4.9.27}$$

及

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{c,B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln(y_B c_B/c^{\ominus})+\int_{p^{\ominus}}^{p}V_{B(溶质)}^{\infty}\mathrm{d}p \tag{4.9.28}$$

式中

$$y_B=a_{c,B}/(c_B/c^{\ominus}) \tag{4.9.29}$$

也称为溶质B的活度因子(或称活度系数)。并且

$$\lim_{\sum c\to 0}y_B=\lim_{\sum c\to 0}\{a_{c,B}/(c_B/c^{\ominus})\}=1 \tag{4.9.30}$$

式中极限条件是 $\sum_B c_B\to 0$，即不仅所要讨论的那种溶质B的 c_B 趋于零，还要求溶液中其它溶质的 c 也同时趋于零。

在 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大时，式(4.9.27)及式(4.9.28)可分别表示为

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{c,B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln a_{c,B} \tag{4.9.31}$$

及

$$\mu_{B(溶质)}=\mu_{c,B(溶质)}^{\ominus}+RT\ln(y_B c_B/c^{\ominus}) \tag{4.9.32}$$

*3. 绝对活度

物质B的**绝对活度** λ_B 的定义为

$$\lambda_B\stackrel{\text{def}}{=\!=}\exp(\mu_B/RT) \tag{4.9.33a}$$

即

$$\mu_B=RT\ln\lambda_B \tag{4.9.33b}$$

绝对活度的量纲为一。

同样，有纯液体B的绝对活度为

$$\lambda_B^{*}=\exp(\mu_B^{*}/RT) \tag{4.9.34a}$$

即

$$\mu_B^{*}=RT\ln\lambda_B^{*} \tag{4.9.34b}$$

以及物质B的**标准绝对活度**为

$$\lambda_B^{\ominus}=\exp(\mu_B^{\ominus}/RT) \tag{4.9.35a}$$

即

$$\mu_B^{\ominus}=RT\ln\lambda_B^{\ominus} \tag{4.9.35b}$$

液态混合物中任一组分B的标准绝对活度 $\lambda_B^{\ominus}$ 即为同样温度 T 及标准压力 $p^{\ominus}$ 下，纯液体B的绝对活度，$\lambda_B^{\ominus}=\lambda_B^{*}(p^{\ominus})$。

溶液中的溶剂A与此相同，$\lambda_A^{\ominus}=\lambda_A^{*}(p^{\ominus})$。

溶液中的溶质B的标准绝对活度 $\lambda_B^{\ominus}$ 是同样温度 T 及标准压力 $p^{\ominus}$ 下，溶液组成 $b_B=1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 且具有理想稀溶液性质的假想状态下B的绝对活度。

定义了绝对活度以后，就可以用绝对活度定义活度、活度因子等物理量

由液态混合物中任一组分 B 的化学势的表达式 $\mu_B=\mu_B^*+RT\ln a_B$，结合式(4.9.33b)及式(4.9.34b)，可得

$$a_B=\lambda_B/\lambda_B^* \tag{4.9.36}$$

故 B 的活度 a_B 又称为 B 的**相对活度**。

因 $a_B=f_Bx_B$，故液态混合物中物质 B 的活度因子为

$$f_B=\lambda_B/\lambda_B^* x_B \tag{4.9.37}$$

对于液态溶液中的溶剂 A，其活度为

$$a_A=\lambda_A/\lambda_A^* \tag{4.9.38}$$

溶液中的溶质 B，其活度为

$$a_B=\lambda_B/\lim_{\sum b\to 0}\{\lambda_B/(b_B/b^\ominus)\} \tag{4.9.39}$$

最后，对于气体混合物中的任一组分 B，其标准绝对活度 $\lambda_B^\ominus$ 是同样温度下，气体 B 的分压等于 $p^\ominus$ 且具有理想气体性质的假想状态下 B 的绝对活度。

气体混合物中任一组分 B 的逸度为

$$\tilde{p}_B=\lambda_B/\lim_{p\to 0}\{\lambda_B/(y_Bp)\} \tag{4.9.40}$$

式中 y_B 为混合气体中组分 B 的摩尔分数，p 为总压，$y_Bp=p_B$ 为 B 的分压。

习　题

4.1 由溶剂 A 与溶质 B 形成一定组成的溶液。此溶液中 B 的浓度为 c_B，质量摩尔浓度为 b_B，此溶液的密度为 ρ。以 M_A，M_B 分别代表溶剂和溶质的摩尔质量，若溶液的组成用 B 的摩尔分数 x_B 表示时，试导出 x_B 与 c_B、x_B 与 b_B 之间的关系式。

4.2 D－果糖 $C_6H_{12}O_6$(B)溶于水(A)中形成的某溶液，质量分数 $w_B=0.095$，此溶液在 20℃ 时的密度 $\rho=1.0365\ \mathrm{Mg\cdot m^{-3}}$。求：

此溶液中 D－果糖的(1)摩尔分数；(2) 浓度；(3) 质量摩尔浓度。

答：(1) 0.0104；(2) 0.547 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$；(3) 0.583 $\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

4.3 在 25 ℃，1 kg 水(A)中溶解有醋酸(B)，当醋酸的质量摩尔浓度 b_B 介于 0.16 $\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 和 2.5 $\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 之间时，溶液的总体积 $V/\mathrm{cm^3}=1002.935+51.832\{b_B/(\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\}+0.1394\{b_B/(\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\}^2$。求：

(1) 把水(A)和醋酸(B)的偏摩尔体积分别表示成 b_B 的函数关系式；

(2) $b_B=1.5\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 时水和醋酸的偏摩尔体积。

答：(1) $V_A = \{18.0681 - 0.0025[b_B/(mol \cdot kg^{-1})]^2\} cm^3 \cdot mol^{-1}$

$V_B = \{51.832 + 0.2788[b_B/(mol \cdot kg^{-1})]\} cm^3 \cdot mol^{-1}$

(2) $V_A = 18.0625\ cm^3 \cdot mol^{-1}$

$V_B = 52.250\ cm^3 \cdot mol^{-1}$

4.4 60 ℃时甲醇的饱和蒸气压是 83.4 kPa，乙醇的饱和蒸气压是 47.0 kPa。二者可形成理想液态混合物。若混合物的组成为二者的质量分数各 50%，求 60 ℃时此混合物的平衡蒸气组成，以摩尔分数表示

答：$y(CH_3OH) = 0.718$；$y(C_2H_5OH) = 0.282$

4.5 80 ℃时纯苯的蒸气压为 100 kPa，纯甲苯的蒸气压为 38.7 kPa。两液体可形成理想液态混合物。若有苯－甲苯的气－液平衡混合物，80 ℃时气相中苯的摩尔分数 y(苯) = 0.300，求液相的组成。

答：x(苯) = 0.142，x(甲苯) = 0.858

4.6 在 18 ℃，气体压力 101.325 kPa 下，1 dm^3 的水中能溶解 O_2 0.045 g，能溶解 N_2 0.02 g。现将 1 dm^3 被 202.65 kPa 空气所饱和了的水溶液加热至沸腾，赶出所溶解的 O_2 和 N_2，并干燥之，求此干燥气体在 101.325 kPa，18 ℃下的体积及其组成。设空气为理想气体混合物，其组成体积分数为：$\varphi(O_2) = 21\%$，$\varphi(N_2) = 79\%$。

答：$V = 41.1\ cm^3$；

$y(O_2) = 0.344$；$y(N_2) = 0.656$

4.7 20 ℃下 HCl 溶于苯中达平衡，气相中 HCl 的分压为 101.325 kPa 时，溶液中 HCl 的摩尔分数为 0.0425。已知 20 ℃时苯的饱和蒸气压为 10.0 kPa，若 20 ℃时 HCl 和苯蒸气总压为 101.325 kPa，求 100 g 苯中溶解多少克 HCl。

答：1.867 g

4.8 H_2，N_2 与 100 g 水在 40 ℃时处于平衡，平衡总压为 105.4 kPa。平衡气体经干燥后的组成为体积分数 $\varphi(H_2) = 40\%$。假设可以认为溶液的水蒸气压等于纯水的蒸气压，即 40 ℃时的 7.33 kPa。已知 40 ℃时 H_2，N_2 在水中的亨利系数分别为 7.61 GPa 及 10.5 GPa，求 40 ℃时水中溶解 H_2 和 N_2 的质量。

答：$m(H_2) = 57.2\ \mu g$；$m(N_2) = 868\ \mu g$

*__4.9__ 试用吉布斯－杜亥姆方程证明在稀溶液中若溶质服从亨利定律，则溶剂必然服从拉乌尔定律。

4.10 A，B 两液体能形成理想液态混合物。已知在温度 t 时纯 A 的饱和蒸气压 $p_A^* = 40$ kPa，纯 B 的饱和蒸气压 $p_B^* = 120$ kPa。

(1) 在温度 t 下，于气缸中将组成为 $y(A) = 0.4$ 的 A，B 混合气体恒温缓慢压缩，求凝结出第一滴微细液滴时系统的总压及该液滴的组成（以摩尔分数表示）为多少？

(2) 若将 A，B 两液体混合，并使此混合物在 100 kPa，温度 t 下开始沸腾，求该液态混合物的组成及沸腾时饱和蒸气的组成（摩尔分数）。

答：(1) $p = 66.7$ kPa，$x(A) = 0.667$，$x(B) = 0.333$；

(2) $x(A) = 0.25$，$x(B) = 0.75$；$y(A) = 0.1$，$y(B) = 0.9$

*4.11 25 ℃下，由各为 0.5 mol 的 A 和 B 混合形成理想液态混合物，试求混合过程的 ΔV，ΔH，ΔS 及 ΔG。

答：$\Delta V=0$，$\Delta H=0$，
$\Delta S=5.76\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$\Delta G=-1.72\ \mathrm{kJ}$

*4.12 苯与甲苯的混合液可视为理想液态混合物。今有一混合物组成为 x(苯)=0.3，x(甲苯)=0.7，求在 25 ℃、100 kPa 下 1 mol 该混合物的标准熵、标准生成焓与标准生成吉布斯函数。所需 25 ℃的热力学数据如表所示。

物　　质	$\Delta_f H_m^\ominus/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\Delta_f G_m^\ominus/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$S_m^\ominus/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})$
$C_6H_6(l)$	48.66	123.0	172.80
$C_6H_5CH_3(l)$	12	114.15	219.58

答：$S_m^\ominus=211\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
$\Delta_f H_m^\ominus=23.0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
$\Delta_f G_m^\ominus=118\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

4.13 液体 B 与液体 C 可以形成理想液态混合物。在常压及 25 ℃下，向总量 $n=10$ mol，组成 $x_C=0.4$ 的 B，C 液态混合物中加入 14 mol 的纯液体 C，形成新的混合物。求过程的 ΔG，ΔS。

答：$\Delta G=-16.77\ \mathrm{kJ}$；
$\Delta S=56.25\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

4.14 液体 B 和液体 C 可形成理想液态混合物。在 25 ℃下，向无限大量组成 $x_C=0.4$ 的混合物中加入 5 mol 的纯液体 C。

(1) 求过程的 ΔG，ΔS。

*(2) 求原混合物中组分 B 和组分 C 的 ΔG_B，ΔG_C。

答：(1) $\Delta G=-11.36\ \mathrm{kJ}$；$\Delta S=30.1\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$；
(2) $\Delta G(\mathrm{B})=-7.44\ \mathrm{kJ}$；$\Delta G(\mathrm{C})=7.44\ \mathrm{kJ}$

4.15 在 25 ℃向 1 kg 溶剂 A(H_2O)和 0.4 mol 溶质 B 形成的稀溶液中又加入 1 kg 的纯溶剂，若溶液可视为理想稀溶液，求过程的 ΔG。

答：−689.0 J

4.16 (1) 25 ℃时将 0.568 g 碘溶于 50 $\mathrm{cm^3}$ CCl_4 中，所形成的溶液与 500 $\mathrm{cm^3}$ 水一起摇动，平衡后测得水层中含有 0.233 mmol 的碘。计算碘在两溶剂中的分配系数 K，$K=c(I_2,H_2O\ 相)/c(I_2,CCl_4\ 相)$。设碘在两种溶剂中均以 I_2 分子形式存在。

(2) 若 25 ℃碘 I_2 在水中的浓度是 1.33 $\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}$，求碘在 CCl_4 中的浓度。

答：(1) 0.0116；(2) 115 $\mathrm{mmol\cdot dm^{-3}}$

4.17 25 ℃时 0.1 mol NH_3 溶于 1 $\mathrm{dm^3}$ 三氯甲烷中，此溶液 NH_3 的蒸气分压为 4.433 kPa，同温度时 0.1 mol NH_3 溶于 1 $\mathrm{dm^3}$ 水中，NH_3 的蒸气分压为 0.887 kPa。

求 NH_3 在水与三氯甲烷中的分配系数 K，$K=c(NH_3,H_2O\ 相)/c(NH_3,CHCl_3\ 相)$。

答：5

*4.18 20 ℃某有机酸在水和乙醚中的分配系数为0.4。今有该有机酸5 g溶于100 cm^3水中形成的溶液，

(1) 若用40 cm^3乙醚一次萃取(所用乙醚已事先被水饱和，因此萃取时不会有水溶于乙醚)，求水中还剩下多少有机酸？

(2) 将40 cm^3乙醚分为两份，每次用20 cm^3乙醚萃取，连续萃取两次，问水中还剩下多少有机酸？

答：(1) 2.5 g，(2) 2.22 g

4.19 25 g的CCl_4中溶有0.5455 g某溶质，与此溶液成平衡的CCl_4的蒸气分压为11.1888 kPa，而在同一温度时纯CCl_4的饱和蒸气压为11.4008 kPa

(1) 求此溶质的相对分子质量；

(2) 根据元素分析结果，溶质中含C为94.34%，含H为5.66%(质量分数)，确定溶质的化学式。

答：(1) 117；(2) $C_{14}H_{10}$

4.20 10 g葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)溶于400 g乙醇中，溶液的沸点较纯乙醇的上升0.1428 ℃。另外有2 g有机物质溶于100 g乙醇中，此溶液的沸点则上升0.1250 ℃。求此有机物质的相对分子质量。

答：165

4.21 在100 g苯中加入13.76 g联苯($C_6H_5C_6H_5$)，所形成溶液的沸点为82.4 ℃。已知纯苯的沸点为80.1 ℃。

求：(1) 苯的沸点升高系数；(2) 苯的摩尔蒸发焓。

答：(1) 2.58 $K\cdot mol^{-1}\cdot kg$；(2) 31.4 $kJ\cdot mol^{-1}$

4.22 已知0 ℃，101.325 kPa时，O_2在水中的溶解度为4.49 cm^3/100 g；N_2在水中的溶解度为2.35 cm^3/100 g。

试计算被101.325 kPa，体积分数$\varphi(N_2)=0.79$，$\varphi(O_2)=0.21$的空气所饱和了的水的凝固点较纯水的降低了多少？

答：2.32×10^{-3} K

4.23 已知樟脑($C_{10}H_{16}O$)的凝固点降低系数为40 $K\cdot mol^{-1}\cdot kg$。

(1) 某一溶质相对分子质量为210，溶于樟脑形成质量分数5%的溶液，求凝固点降低多少？

(2) 另一溶质相对分子质量为9000，溶于樟脑形成质量分数5%的溶液，求凝固点降低多少？

答：(1) 10.0 K；(2) 0.234 K

4.24 现有蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)溶于水形成某一浓度的稀溶液，其凝固点为−0.200 ℃，计算此溶液在25℃时的蒸气压。已知水的$K_f=1.86\ K\cdot mol^{-1}\cdot kg$，纯水在25 ℃时的蒸气压为$p^*=3.167$ kPa。

答：3.161 kPa

4.25 在25 ℃时，10 g某溶质溶于1 dm^3溶剂中，测出该溶液的渗透压为$\Pi=0.4000$ kPa，确定该溶质的相对分子质量。

答：6.20×10^4

4.26 在 20 ℃ 下将 68.4 g 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)溶于 1 kg 的水中。求：

(1) 此溶液的蒸气压；

(2) 此溶液的渗透压。

已知 20 ℃ 下此溶液的密度为 $1.024\ g\cdot cm^{-3}$。纯水的饱和蒸气压 $p^*=2.339$ kPa

答：(1) 2.33 kPa；(2) 467 kPa

4.27 人的血液(可视为水溶液)在 101.325 kPa 下于 −0.56 ℃ 凝固。已知水的 $K_f=1.86\ K\cdot mol^{-1}\cdot kg$。求：

(1) 血液在 37 ℃ 时的渗透压；

(2) 在同温度下，1 dm^3 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)水溶液中需含有多少克蔗糖时才能与血液有相同的渗透压。

答：(1) 776 kPa；(2) 103 g

4.28 在某一温度下，将碘溶解于 CCl_4 中。当碘的摩尔分数 $x(I_2)$在 0.01～0.04 范围内时，此溶液符合稀溶液规律。今测得平衡时气相中碘的蒸气压与液相中碘的摩尔分数之间的两组数据如下：

$p(I_2,g)$/kPa	1.638	16.72
$x(I_2)$	0.03	0.5

求 $x(I_2)=0.5$ 时溶液中碘的活度及活度系数。

答：$a(I_2)=0.306$；$\gamma(I_2)=0.612$

第五章　化学平衡

没有达到平衡的化学反应，在一定条件下均有向一定方向进行的趋势，即该类反应过程均有一定的推动力。随着反应的进行，过程推动力逐渐减小，最后下降为零，这时反应达到最大限度，反应系统的组成不再改变，于是达到化学平衡状态。这表明反应总是向着平衡状态变化，达到化学平衡状态，反应就达到了限度。因此只要找出一定条件下的化学平衡状态，求出平衡组成，那么化学反应的方向和限度问题就解决了。由此可见，判断化学反应可能性的核心问题，就是找出化学平衡时温度、压力和组成间的关系。这些热力学函数间的定量关系，可用热力学方法严格地推导出来。

在工业生产中，总希望一定数量的原料（反应物）能变成更多的产物，但在一定工艺条件下，反应的极限产率为若干？此极限产率怎样随条件变化？以及在什么条件下可得到更大的产率？这些工业生产的重要问题，从热力学上看都是化学平衡问题。有了热力学计算得到的限度，就可以同现实生产进行对比，看看想提高产率还有多大潜力？如发现二者已十分接近，就不必花费精力去企图超越它。但因平衡是有条件的，因此可设法通过改变条件来改变这一限度。本章将用热力学方法推导化学平衡时温度、压力、组成以及它们与其它热力学函数间的定量关系，并进而进行平衡组成的计算。

§5.1　化学反应的等温方程

化学反应的等温方程是表示在一定的温度、压力条件下化学反应 $0=\sum_{B}\nu_{B}B$ 进行时，摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_{r}G_{m}$ 与系统组成的关系。

1. 摩尔反应吉布斯函数与化学反应亲和势

吉布斯函数判据式(3.7.6)表明，在恒温恒压及非体积功为零的条件下：

$$\Delta_{r}G_{m}\leqslant 0\begin{pmatrix}<\text{自发}\\=\text{平衡}\end{pmatrix}$$

所以在此条件下，指定状态的反应物变为指定状态的产物这一化学反应能否进行，还是达到化学平衡，可用 $\Delta_r G_m$ 来判断。

定义

$$\boldsymbol{A} = -\Delta_r G_m \tag{5.1.1a}$$

并称之为**化学反应亲和势**，简称**亲和势**。化学反应亲和势就是在恒温恒压及非体积功为零[①]时化学反应进行的推动力。

所以，在恒温恒压下，$\boldsymbol{A}>0$ 的化学反应能自发进行；$\boldsymbol{A}=0$ 的化学反应，表明产物与反应物处于平衡状态；$\boldsymbol{A}<0$ 的化学反应不仅不可能自发进行，反而是其逆反应会自发进行。

2. 摩尔反应吉布斯函数与反应进度的关系，平衡条件

对于任一化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$，随着反应的进行，各物质的物质的量均发生变化。根据式(4.2.7)在恒温恒压下

$$dG = \sum_B \mu_B dn_B \tag{5.1.2a}$$

式中 $\sum_B$ 代表对各个相中各反应物及产物求和[②]。

将 $dn_B = \nu_B d\xi$ 代入，得

$$dG = \sum_B \nu_B \mu_B d\xi \tag{5.1.2b}$$

于是

$$(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m \tag{5.1.3}$$

$\Delta_r G_m$ 为一定温度、压力和反应进度时化学反应的摩尔反应吉布斯函数。因此，化学反应亲和势为

$$\boldsymbol{A} = -\Delta_r G_m = -(\partial G/\partial \xi)_{T,p} \tag{5.1.1b}$$

若化学反应写作



$$0 = \nu_A A + \nu_B B + \nu_Y Y + \nu_Z Z$$

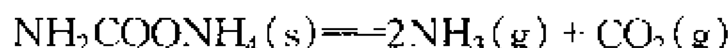
---

① 本章中经常用到恒温恒压及非体积功为零这一条件，由于本章不涉及非体积功，故将这一条件简称为恒温恒压。即今后除非说明，提到恒温恒压时，就含有非体积功为零的条件。

② 由式(4.2.7)可知当 $dT=0$，$dp=0$，得 $dG=\sum_\alpha \sum_B \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)}$ 表示先对每一相中各物质求和，再对各个相求和。这里简写作 $dG=\sum_B \mu_B dn_B$。

取 $a(=-\nu_A)$mol 的反应物 A 与 $b(=-\nu_B)$ mol 的反应物 B 在一定的温度、压力下进行反应。当 ξ/ mol = 0 时系统只有反应物；当 ξ/ mol = 1 时，系统只有产物；0 < ξ/ mol < 1 时，系统内反应物及产物共存。

若反应过程中系统内各个相的组成均不发生改变，如



$$NH_2COONH_4(s) = 2NH_3(g) + CO_2(g)$$



$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

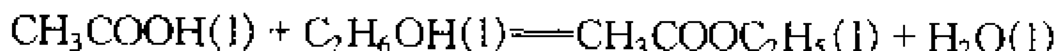
则在某确定的温度压力下各反应物及各产物的化学势 μ 均与反应进度 ξ 无关，这时摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$ 也与 ξ 无关。即系统的 $G-\xi$ 为一直线。能自发进行的化学反应，直线的斜率为负，$\boldsymbol{A}>0$；处于化学平衡的系统，直线的斜率为 0（即 $G-\xi$ 线为一条水平的直线），$\boldsymbol{A}=0$；不能进行的化学反应，直线的斜率为正，$\boldsymbol{A}<0$。三种情况中，第一三种情况均不存在化学平衡，前者反应可以进行到底，直至反应物完全消失；后者根本不可能发生正向反应。

对于气相反应如



$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$$

液相反应如



$$CH_3COOH(l) + C_2H_6OH(l) = CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

随着反应进行，不仅反应物的物质的量减少，产物的物质的量增加，而且反应物的化学势减小，产物的化学势增大。这就使得整个反应系统的 $G-\xi$ 不成直线，而是成为一条向下凹的曲线，如图 5.1.1 所示[①]。ξ/ mol = 0，表示系统内只有反应物，ξ/ mol = 1，表示系统内只有产物。

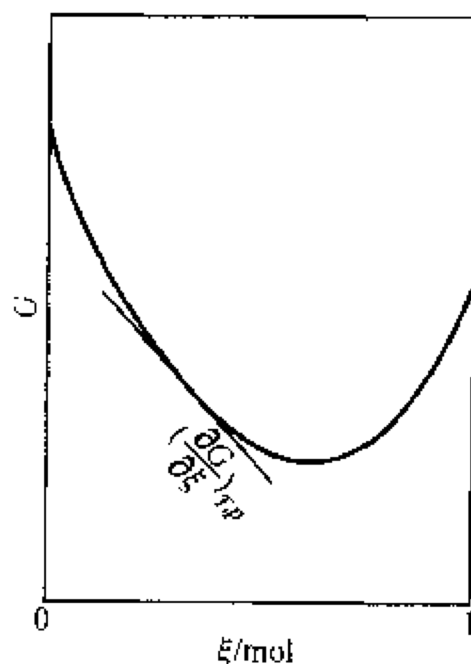


图 5.1.1 恒温恒压下均相反应的 $G-\xi$ 曲线示意图

由图可见随着反应的进行，即随着 ξ 的增大，系统的吉布斯函数 G 先逐渐减小，经过最低点后又逐渐增大。最低点的左侧 $\boldsymbol{A}=-(\partial G/\partial \xi)_{T,p}>0$，表明反应可以自发进行；$G$ 降至最低点时，$\boldsymbol{A}=0$，宏观上反应停止，系统达到了化学平衡状态，这也就是化学反应的限度；最低点的右侧 $\boldsymbol{A}<0$，表明若 ξ 进一步增

① 多相反应 $Zn(s) + Fe^{2+}(aq) = Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$，$Zn(s)$，$Fe(s)$ 是两不同的固相，两者的化学势与 ξ 无关，$Fe^{2+}(aq)$，$Zn^{2+}(aq)$ 在同一相中，随着反应进行 $Fe^{2+}(aq)$ 的化学势减小，$Zn^{2+}(aq)$ 的化学势增大，故总的结果系统的 $G-\xi$ 也呈现为向下凹的曲线。

大，G 将增大，这在恒温恒压下是不可能自动发生的。

3. 化学反应的等温方程

这里先推导理想气体间化学反应的等温方程。后面再讨论高压下真实气体化学反应、液态混合物以及液态溶液中化学反应的等温方程。

对于恒温恒压下 $0=\sum_B \nu_B B$ 的理想气体间的化学反应，因任一组分的化学势为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln(p_B/p^\ominus)$$

将其代入式(5.1.3)$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$，得

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus + \sum_B \nu_B RT\ln(p_B/p^\ominus) \tag{5.1.4a}$$

式中 $\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$ 为化学反应在温度 T 下的标准摩尔吉布斯函数，即

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus \tag{5.1.5}$$

且 $\sum_B \nu_B RT\ln(p_B/p^\ominus) = RT\sum\ln(p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = RT\ln\prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$

式中 $\prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 为各反应物及产物 $(p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 的连乘积。因反应物的化学计量数为负。产物的化学计量数为正，故将其称为压力商 J_p，即

$$J_p = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B} \tag{5.1.6}$$

于是得

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_p \tag{5.1.4b}$$

此式即为理想气体化学反应的**等温方程**。

已知温度 T 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及各气体的分压 p_B，即可求得该温度下的 $\Delta_r G_m$。

§5.2 理想气体化学反应的标准平衡常数

1. 标准平衡常数

如图 5.1.1 所示，在恒温恒压下随着理想气体化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 的进行，化学反应亲和势 $\boldsymbol{A} = -(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = -\Delta_r G_m$ 越来越小，直至 $\boldsymbol{A}=0$，系统达到化学平衡为止。这时

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_p^{eq} = 0 \qquad (5.2.1)$$

式中 J_p^{eq} 为**平衡压力商**。

因为在恒定温度 T 下，对确定的化学反应来说 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为确定的值，故平衡压力商 J_p^{eq} 也为定值，与系统的压力和组成无关，即无论反应前反应物之间的配比如何，是否有反应产物，也无论反应总压力为多少，只要温度一定，J_p^{eq} 均为同一数值。

将平衡压力商称为**标准平衡常数**，并以符号 $K^\ominus$ 表示。标准平衡常数的表达式为

$$K^\ominus = \prod_B (p_B^{eq}/p^\ominus)^{\nu_B} \qquad (理想气体) \qquad (5.2.2)$$

式中 p_B^{eq} 为化学反应中任一组分 B 的平衡分压。$K^\ominus$ 的量纲为一。标准平衡常数只是温度的函数。

因此，按式(5.2.1)，标准平衡常数的定义式[①]为

$$\ln K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} -\Delta_r G_m^\ominus / RT \qquad (5.2.3a)$$

即

$$K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) \qquad (5.2.3b)$$

式(5.2.3)表示了标准平衡常数与化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数之间的关系，是一个普遍的公式。它不仅适用于理想气体化学反应，也适用于高压下真实气体、液态混合物及液态溶液中的化学反应。只不过这三种情况下标准平衡常数 $K^\ominus$ 不是平衡压力商，其所代表的意义将在后面叙述。

将式(5.2.3a)代入式(5.1.4b)，得化学反应的摩尔反应吉布斯函数为

$$\Delta_r G_m = RT\ln(J_p / K^\ominus) \qquad (5.2.4)$$

可见在恒温恒压下：

当 $J_p < K^\ominus$ 时，$\Delta_r G_m < 0$，$\boldsymbol{A} > 0$，反应自发进行；

当 $J_p = K^\ominus$ 时，$\Delta_r G_m = 0$，$\boldsymbol{A} = 0$，反应处于平衡状态；

当 $J_p > K^\ominus$ 时，$\Delta_r G_m > 0$，$\boldsymbol{A} < 0$，反应不能自发进行（逆向反应自发进行）。

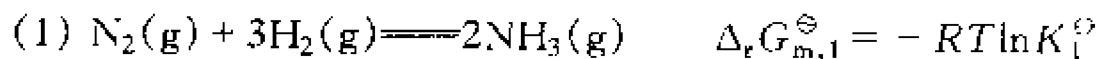
从式(5.2.4)来看，表面上影响化学反应 $\Delta_r G_m$ 的因素有 $K^\ominus$（本质上是

---

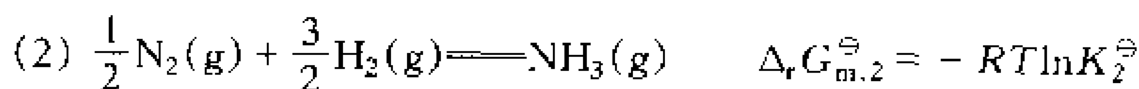
① 如用标准绝对活度 $\lambda_B^\ominus$ 来定义，因 $\mu_B^\ominus = RT\ln\lambda_B^\ominus$，故 $K^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \prod_B (\lambda_B^\ominus)^{-\nu_B}$。

$\Delta_r G_m^\ominus$)及 J_p,但一般来说,起决定作用的是 $K^\ominus$。当 $\Delta_r G_m^\ominus \ll 0$,即 $K^\ominus \gg 1$ 时,平衡时反应物的分压几乎为零,故可以认为化学反应能进行到底;当 $\Delta_r G_m^\ominus \gg 0$,即 $K^\ominus \ll 1$ 时,平衡时反应产物的分压几乎为零,故可以认为化学反应不能发生;只有当 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与零相差不太大,$K^\ominus$ 与 1 相差不太大时,才可能通过调节 J_p 改变化学反应的方向。

从式 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$ 及式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 来看,对于同一化学反应,在书写化学计量式时,若同一物质的化学计量数不同,则 $\Delta_r G_m^\ominus$ 不同,因而 $K^\ominus$ 也不同。例如,合成氨反应



(1) $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g) \qquad \Delta_r G_{m,1}^\ominus = -RT\ln K_1^\ominus$



(2) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g) \qquad \Delta_r G_{m,2}^\ominus = -RT\ln K_2^\ominus$

因 $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = 2\Delta_r G_{m,2}^\ominus$

故
$$K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$$

所以,如果不写出化学反应的化学计量式,只给出化学反应的标准平衡常数是没有意义的。

2. 有纯凝聚态物质参加的理想气体化学反应

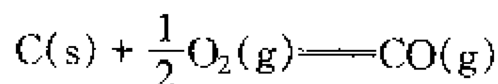
若理想气体化学反应中还有纯固态或纯液态物质参加时,在常压下纯凝聚态物质的化学势可近似认为等于其标准化学势,即 $\mu_{B(cd)} = \mu_{B(cd)}^\ominus$(cd 表示凝聚态),因而在等温方程 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_p$ 中

$$J_p = \prod_{B(g)} (p_{B(g)}/p^\ominus)^{\nu_{B(g)}}$$

式中 $p_{B(g)}$ 为化学反应中气态物质 B(g)的分压,$\nu_{B(g)}$ 为该气态物质的化学计量数。当然 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$ 即对参加反应的所有物质包括凝聚态物质求和。同样,标准平衡常数为

$$K^\ominus = \prod_{B(g)} (p_{B(g)}^{eq}/p^\ominus)^{\nu_{B(g)}}$$

例如,对于反应



$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln \frac{p(CO,g)/p^\ominus}{\{p(O_2,g)/p^\ominus\}^{1/2}}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -\mu^\ominus(C,s) - \frac{1}{2}\mu^\ominus(O_2,g) + \mu^\ominus(CO,g)$$

$$K^{\ominus}=\frac{p^{\mathrm{eq}(\mathrm{CO},\mathrm{g})}/p^{\ominus}}{\{p^{\mathrm{eq}(\mathrm{O_2},\mathrm{g})}/p^{\ominus}\}^{1/2}}$$

3. 相关化学反应标准平衡常数之间的关系

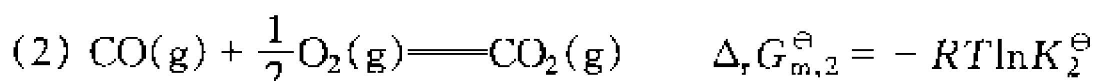
所谓相关化学反应是指有着加和关系的几个化学反应。

因为吉布斯函数 G 是状态函数，若在同一温度下，几个不同的化学反应具有加和性时，这些反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 也具有加和关系。根据各反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}$，即可得出相关反应 $K^{\ominus}$之间的关系。

例如



(1) $C(s)+O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)\qquad \Delta_r G_{m,1}^{\ominus}=-RT\ln K_1^{\ominus}$



(2) $CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)\qquad \Delta_r G_{m,2}^{\ominus}=-RT\ln K_2^{\ominus}$



(3) $CO_2(g)+C(s)=\!=\!=2CO(g)\qquad \Delta_r G_{m,3}^{\ominus}=-RT\ln K_3^{\ominus}$

因为　　$(3)=(1)-2\times(2)$

$$\Delta_r G_{m,3}^{\ominus}=\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}-2\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}$$

故得　　$K_3^{\ominus}=K_1^{\ominus}/(K_2^{\ominus})^2$

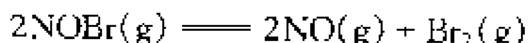
4. 标准平衡常数 $K^{\ominus}$的测定

在化学平衡的计算中最基本的数据是标准平衡常数 $K^{\ominus}$。$K^{\ominus}$可由实验测定平衡组成来求算，也可按式(5.2.3)由 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 计算。化学反应 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的计算见第三章。

测定一定温度下的 $K^{\ominus}$，即是测定该温度及某压力下一定原料配比时反应达到平衡时的组成。为了缩短达到平衡的时间，可加入催化剂。用测定折射率、电导率、吸光度等物理方法测定平衡浓度，一般不会影响平衡；如用化学方法，在加入试剂时可能会造成平衡的移动而产生误差，这时要采取种种手段使影响减少到可忽略的程度。

平衡测定的前提是所测的组成必须确保是平衡时的组成。平衡组成应有如下特点：① 只要条件不变，平衡组成应不随时间变化；② 一定温度下，由正向或逆向反应的平衡组成所算得的 $K^{\ominus}$应一致；③ 改变原料配比所得的 $K^{\ominus}$应相同。

例 5.2.1　将一个容积为1.0547 dm^3 的石英容器抽空。在 297.0 K 时导入一氧化氮直到压力为 24.136 kPa。然后再引入 0.7040 g 的溴，并升温到 323.7 K。测得平衡时系统的总压为 30.823 kPa。求在 323.7 K 时，下列反应的 $K^{\ominus}$。计算时容器的热膨胀可忽略不计。



$$2NOBr(g)=\!=\!=2NO(g)+Br_2(g)$$

解：由理想气体状态方程式 $p_B=n_BRT/V$ 可知，在相同的 T，V 下，混合气体中组分 B 的分压 p_B 与其物质的量 n_B 成正比；在发生化学反应时，应有 $\Delta p_B=\Delta n_BRT/V$，即组分 B 分

压的变化 Δp_B 与其物质的量的变化 Δn_B 成正比；并且不同气体分压的变化又与各组分在化学反应式中的化学计量数成正比。即对化学反应 $-\nu_A A - \nu_B B = \nu_Y Y + \nu_Z Z$，有 $\Delta p_A/\nu_A = \Delta p_B/\nu_B = \Delta p_Y/\nu_Y = \Delta p_Z/\nu_Z$。

对于 $\sum_B \nu_{B(g)} \neq 0$ 的化学反应，在恒定的 T，V 下，随着反应的进行，系统的总压将会改变．故常根据反应起始时系统的组成、压力及反应达平衡时的总压，计算各组分的平衡分压，进而计算 $K^\ominus$。本例题就是如此。

先求出在 323.7 K 下，若 NO(g) 和 Br_2(g) 尚未反应时的起始分压 $p_0(NO)$，$p_0(Br_2)$。查表知 Br 的摩尔质量为 79.904 $g\cdot mol^{-1}$。

$$p_0(NO) = (323.7/297.0)\times 24.136\ kPa = 26.306\ kPa$$

$$p_0(Br_2) = \frac{n(Br_2)RT}{V} = \frac{0.7040\ g}{2\times 79.904\ g\cdot mol^{-1}} \times \frac{8.315\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 323.7\ K}{1.0547\ dm^3} = 11.242\ kPa$$

设 NO(g) 与 Br_2(g) 反应达平衡时 NOBr(g) 的分压为 $p(NOBr)$[①]。

反应起始时和达到平衡时各组分的分压如下：

	$2NOBr(g) =\!=$	$2NO(g)$	+	$Br_2(g)$
起始时	0	$p_0(NO)$		$p_0(Br_2)$
平衡时	$p(NOBr)$	$p_0(NO) - p(NOBr)$		$p_0(Br_2) - \frac{1}{2}p(NOBr)$

平衡总压 $$p = \sum_B p_B = p_0(NO) + p_0(Br_2) - \frac{1}{2}p(NOBr)$$

平衡分压

$$p(NOBr) = 2\{p_0(NO) + p_0(Br_2) - p\} = \{2\times(26.306 + 11.242 - 30.823)\}kPa = 13.450\ kPa$$

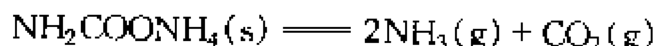
$$p(NO) = p_0(NO) - p(NOBr) = (26.306 - 13.450)kPa = 12.856\ kPa$$

$$p(Br_2) = p_0(Br_2) - \frac{1}{2}p(NOBr) = (11.242 - 0.5\times 13.450)kPa = 4.517\ kPa$$

因此

$$K^\ominus = \frac{\{p(NO)/p^\ominus\}^2\{p(Br_2)/p^\ominus\}}{\{p(NOBr)/p^\ominus\}^2} = \frac{p(NO)^2 p(Br_2)}{p(NOBr)^2 p^\ominus} = \frac{12.856^2\times 4.517}{13.450^2\times 100} = 4.127\times 10^{-2}$$

例 5.2.2 将氨基甲酸铵放在一抽空的容器中，并按下式分解：



$$NH_2COONH_4(s) =\!=\!= 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

在 20.8℃ 达到平衡时，容器内压力为 8.825 kPa。

在另一次实验中，温度不变，先通入氨气，使氨的起始压力为 12.443 kPa，再加入氨基甲酸铵使之分解。若平衡时尚有过量固体氨基甲酸铵存在，求平衡时各气体的分压及总压。

解：求各气体分压要用到 $K^\ominus$，故须先求 $K^\ominus$。

① 今后在不致误解的情况下，可将组分 B 的平衡分压 p_B^{eq} 简写作 p_B。

第一次实验,平衡时 $p(NH_3)=2p(CO_2)$

总压 $p=\sum_B p_B=p(NH_3)+p(CO_2)=3p(CO_2)$

故 $p(CO_2)=p/3 \qquad p(NH_3)=2p/3$

于是

$$K^\ominus=\{p(NH_3)/p^\ominus\}^2\{p(CO)/p^\ominus\}=(2p/3p^\ominus)^2(p/3p^\ominus)$$
$$=\frac{4}{27}\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^3=1.0182\times10^{-4}$$

第二次实验,氨的起始分压 $p_0(NH_3)=12.443$ kPa。假设 CO_2 的平衡分压为 $p(CO_2)$,则 NH_3 的平衡分压为 $p_0(NH_3)+2p(CO_2)$,由

$$K^\ominus=\left\{\frac{p(NH_3)}{p^\ominus}\right\}^2\left\{\frac{p(CO_2)}{p^\ominus}\right\}=\left\{\frac{p_0(NH_3)+2p(CO_2)}{p^\ominus}\right\}^2\left\{\frac{p(CO_2)}{p^\ominus}\right\}$$

得 $\{0.12443+2p(CO_2)/p^\ominus\}^2\{p(CO_2)/p^\ominus\}=1.0182\times10^{-4}$

解此三次方程,得 $p(CO_2)/p^\ominus=5.544\times10^{-3}$

故 $p(CO_2)=0.554$ kPa

$$p(NH_3)=p_0(NH_3)+2p(CO_2)=(12.443+2\times0.554)\text{kPa}=13.551\text{ kPa}$$

总压 $p=p(NH_3)+p(CO_2)=14.105$ kPa

5. 平衡组成的计算

已知某化学反应在温度 T 下的 $K^\ominus$ 或 $\Delta_r G_m^\ominus$,即可由系统的起始组成及压力计算在该温度下的平衡组成,或做相反的计算。

在计算平衡组成时常用到转化率这一术语。**转化率**指转化掉的某反应物占起始反应物的分数。若两反应物 A,B 起始的物质的量之比与其化学计量数之比相等,即 $n_{A,0}/n_{B,0}=\nu_A/\nu_B$,两反应物的转化率是相同的;但若不相等,即 $n_{A,0}/n_{B,0}\neq\nu_A/\nu_B$ 时,两反应物的转化率是不同的。在化学平衡中所说的转化率均指**平衡转化率**,即平衡时的转化率。

例 5.2.3 甲烷转化反应



$$CH_4(g)+H_2O(g)=CO(g)+3H_2(g)$$

在 900K 下的标准平衡常数 $K^\ominus=1.280$。若取等物质的量的 $CH_4(g)$ 和 $H_2O(g)$ 反应,求在该温度及 101.325 kPa 下达到平衡时系统的组成。

解:设 CH_4 和 H_2O 起始的物质的量皆为 n_0,平衡转化率为 α,平衡时系统总物质的量为 n,总压 $p=101.325$ kPa,则

	$CH_4(g)$ +	$H_2O(g)$ =	$CO(g)$ +	$3H_2(g)$	
平衡 n_B	$n_0(1-\alpha)$	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$3n_0\alpha$	$n=2n_0(1+\alpha)$
平衡 p_B	$\frac{1-\alpha}{2(1+\alpha)}p$	$\frac{1-\alpha}{2(1+\alpha)}p$	$\frac{\alpha}{2(1+\alpha)}p$	$\frac{3\alpha}{2(1+\alpha)}p$	

$$K^{\ominus}=\frac{[p(\mathrm{CO})/p^{\ominus}][p(\mathrm{H_2})/p^{\ominus}]^3}{[p(\mathrm{CH_4})/p^{\ominus}][p(\mathrm{H_2O})/p^{\ominus}]}=\left[\frac{\alpha p}{2(1+\alpha)p^{\ominus}}\right]\left[\frac{3\alpha p}{2(1+\alpha)p^{\ominus}}\right]^3\Bigg/\left[\frac{(1-\alpha)p}{2(1+\alpha)p^{\ominus}}\right]^2$$

$$=\frac{27\alpha^4}{(1-\alpha)^2}\left[\frac{p}{2(1+\alpha)p^{\ominus}}\right]^2=\frac{27}{4}\left[\frac{\alpha^2 p}{(1-\alpha^2)p^{\ominus}}\right]^2$$

将此四次方程开方，因 $0<\alpha<1$，取正值，得二次方程

$$\frac{\alpha^2 p}{(1-\alpha^2)p^{\ominus}}=\left(\frac{4K^{\ominus}}{27}\right)^{1/2}$$

将 $K^{\ominus}=1.280$，$p=101.325\ \mathrm{kPa}$，$p^{\ominus}=100\ \mathrm{kPa}$ 代入，得

$$\alpha^2/(1-\alpha^2)=0.430$$

最后求得

$$\alpha=(0.430/1.430)^{1/2}=0.548$$

于是在平衡时各组分的摩尔分数为

$$y(\mathrm{CH_4})=y(\mathrm{H_2O})=(1-\alpha)/2(1+\alpha)=0.452/3.096=0.146$$

$$y(\mathrm{CO})=\alpha/2(1+\alpha)=0.548/3.096=0.177$$

$$y(\mathrm{H_2})=3y(\mathrm{CO})=0.531$$

例 5.2.4　在合成氨生产中，为了将水煤气中的 $\mathrm{CO(g)}$ 转化为 $\mathrm{H_2(g)}$，须加入 $\mathrm{H_2O(g)}$ 进行变换反应：



$$\mathrm{CO(g)+H_2O(g)=\!=\!=CO_2(g)+H_2(g)}$$

原料气的组成为体积分数 $\varphi(\mathrm{CO})=0.360$，$\varphi(\mathrm{H_2})=0.355$，$\varphi(\mathrm{CO_2})=0.055$，$\varphi(\mathrm{N_2})=0.230$；转化反应在 550℃ 下进行，反应的标准平衡常数 $K^{\ominus}=3.56$。

若要求转化后除去水蒸气的干燥气体中 CO 的体积分数不得超过 0.02，问 $1\mathrm{m^3}$ 原料气须与多少体积的 $\mathrm{H_2O(g)}$ 发生反应？

解：由 $V_{\mathrm{B}}=n_{\mathrm{B}}RT/p$ 可知，在 T，p 一定时，组分 B 的分体积正比于其物质的量，反应时各组分分体积的变化正比于反应式中各自的化学计量数。

$1\mathrm{m^3}$ 原料气与 $x\mathrm{m^3}\mathrm{H_2O(g)}$ 组成起始时的反应系统，设达平衡时有 $y\mathrm{m^3}$ 的 $\mathrm{CO(g)}$ 转化掉，即

	$\mathrm{CO(g)}$ +	$\mathrm{H_2O(g)}$ ══	$\mathrm{CO_2(g)}$ +	$\mathrm{H_2(g)}$	$\mathrm{N_2(g)}$
起始时 $V_{\mathrm{B,0}}/\mathrm{m^3}$	0.360	x	0.055	0.355	0.23
平衡时 $V_{\mathrm{B}}/\mathrm{m^3}$	$0.360-y$	$x-y$	$0.055+y$	$0.355+y$	0.230

平衡时干气体的体积 $V/\mathrm{m^3}=(0.360-y)+(0.055+y)+(0.355+y)+0.230$

$$=1+y$$

按要求平衡时 CO 的体积分数不得超过 0.02，即要求

$$\frac{V(\mathrm{CO})}{V}=\frac{0.360-y}{1+y}\leqslant 0.02$$

解得

$$y\geqslant 0.333$$

再利用标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 求 x。因任一组分 B 的 $p_{\mathrm{B}}=\dfrac{V_{\mathrm{B}}}{\sum V_{\mathrm{B}}}p$，$p$ 为总压力，则

$$K^{\ominus}=\left\{\frac{V(CO_2)p}{\sum V_B p^{\ominus}}\right\}\left\{\frac{V(H_2)p}{\sum V_B p^{\ominus}}\right\}\Big/\left\{\frac{V(CO)p}{\sum V_B p^{\ominus}}\right\}\left\{\frac{V(H_2O)p}{\sum V_B p^{\ominus}}\right\}$$

$$=\frac{V(CO_2)V(H_2)}{V(CO)V(H_2O)}$$

得

$$\frac{(0.055+y)(0.355+y)}{(0.360-y)(x-y)}=3.56$$

$$x=\frac{(0.055+y)(0.355+y)}{3.56\times(0.360-y)}+y$$

因 $y\geqslant 0.333$，故得 $x\geqslant 3.11$

即每 1 m^3 原料气至少配入 3.11 m^3 的水蒸气。

6. 其它的平衡常数

除了标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 外，历史上还使用基于压力的平衡常数：

$$K_p=\prod_B (p_B^{eq})^{\nu_B}$$

其单位为 $Pa^{\sum\nu_B}$。

对于理想气体化学反应：

$$K^{\ominus}=K_p/(p^{\ominus})^{\sum\nu_B}$$

当 $\sum\nu_B=0$ 时，$K_p=K^{\ominus}$。

§5.3 温度对标准平衡常数的影响

通常由标准热力学函数 $\Delta_f H_m^{\ominus}$，$S_m^{\ominus}$，$\Delta_f G_m^{\ominus}$ 求得化学反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 多是在 25 ℃下的值，再由 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}$ 求得的标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 也是 25 ℃下的值。因此，若想求出其它温度 T 下的 $K^{\ominus}(T)$，就要研究温度对 $K^{\ominus}$ 的影响。

1. 范特霍夫方程

在§3.10 由热力学基本方程曾导得吉布斯函数与温度之比 G/T 随温度 T 变化的吉布斯－霍姆霍兹方程式即式(3.10.10)：

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p=-\frac{H}{T^2}$$

将其应用于化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 中标准压力下的每种物质，曾得到式：

$$\frac{d(\Delta_r G_m^{\ominus}/T)}{dT}=-\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{T^2}$$

因 $\Delta_r G_m^\ominus / T = -R \ln K^\ominus$，故

$$\frac{d\ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \tag{5.3.1}$$

此式称为**范特霍夫**(van't Hoff)**方程**。该式表明温度对于标准平衡常数的影响与反应的标准摩尔反应焓有关。

由范特霍夫方程可以看出：当 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$，即反应吸热时，温度升高则 $K^\ominus$ 增大，已达平衡的化学反应将向生成产物方向移动；当 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$，即反应放热时，温度升高则 $K^\ominus$ 减小，已达平衡的化学反应将向生成反应物方向移动。这与平衡移动原理是一致的。

2. $\Delta_r H_m^\ominus$ 为定值时范特霍夫方程的积分式

按基希霍夫方程式即式(2.10.5b) $d\Delta_r H_m^\ominus / dT = \Delta_r C_{p,m}^\ominus$，当 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) = 0$ 时，化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为定值，而与温度无关。将式(5.3.1)积分：

$$\int_{K_1^\ominus}^{K_2^\ominus} d\ln K^\ominus = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT$$

得定积分式

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{5.3.2}$$

已知 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 T_1 下的 $K_1^\ominus$，可由此式进行有关 T_2 与 $K_2^\ominus$ 之间的计算。

$\Delta_r H_m^\ominus$ 为定值的不定积分式为

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + C \tag{5.3.3}$$

如有多组 T 下的 $K^\ominus$ 数据，作 $\ln K^\ominus - 1/T$ 图可得一直线，由直线的斜率及截距即可确定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 C。

在温度变化范围不大时，$\Delta_r H_m^\ominus$ 可以近似看作定值。

例 5.3.1 由下列 25 ℃时的标准热力学数据估算在 100 kPa 外压下 $CaCO_3(s)$ 的分解温度(实验值 $t = 895$ ℃)。

物质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}^\ominus}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
$CaCO_3$(s，方解石)	-1206.92	-1128.79	92.9	81.88
$CaO(s)$	-635.09	-604.03	39.75	42.80
$CO_2(g)$	-393.509	-394.359	213.74	37.11

解:碳酸钙的分解反应为



$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

此反应各物质的化学计量数分别为 $\nu(CaCO_3,s) = -1$, $\nu(CaO,s) = 1$, $\nu(CO_2,g) = 1$。

由题给数据求得 $T_1 = 298.15$ K 时碳酸钙分解反应:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(T_1) &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B,T_1) = \{-(-1128.79) + (-604.03) + \\ &\quad (-394.359)\}\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \\ &= 130.401\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

或由

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T_1) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B,T_1) \\ &= \{-(-1206.92) + (-635.09) + (-393.509)\}\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \\ &= 178.321\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

及

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(T_1) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B,T_1) = (-92.9 + 39.75 + 213.74)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \\ &= 160.59\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

得

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(T_1) &= \Delta_r H_m^\ominus(T_1) - T_1 \Delta_r S_m^\ominus(T_1) \\ &= (178.321 - 298.15 \times 160.59 \times 10^{-3})\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = 130.441\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

碳酸钙的分解反应为两个纯固相参与的气体化学反应,现要产生 100 kPa 的 $CO_2(g)$,故压力商

$$J_p = p(CO_2,g)/p^\ominus = 1$$

在 25 ℃,$\Delta_r G_m^\ominus(T_1) = 130.401\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \gg 0$, $K^\ominus(T_1) \ll 1$,故碳酸钙分解反应不能进行。现 $\Delta_r H_m^\ominus(T_1) \gg 0$,升高温度,可使 $K^\ominus$ 迅速增大。因

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,m}^\ominus(T_1) &= \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B,T_1) = (-81.88 + 42.80 + 37.11)\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \\ &= -1.97\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

可近似认为 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus(T_1) \approx 0$。若假设 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus$ 在其它温度也如此,则 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关为定值。

当温度升至 T_2,使 $K^\ominus(T_2) > J_p$,即 $K^\ominus(T_2) > 1$ 时,碳酸钙即能分解。将 $\ln K^\ominus(T_2) > 0$ 及 $\ln K^\ominus(T_1) = -\Delta_r G_m^\ominus(T_1)/RT_1$ 代入范特霍夫积分式即式(5.3.2) $\ln\dfrac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = -\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}\right)$ 可得

$$-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) - \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T_1)}{RT_1} > 0$$

整理后得

$$\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} > \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T_1)}{RT_1}$$

$$T_2 > \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus(T_1)} T_1$$

代入有关数据：

$$T_2 > \frac{178.321}{178.321 - 130.401} \times 298.15\ \text{K}$$

$T_2 > 1109$ K 即 $t_2 = 836$ ℃

还可用另一种方法。因假设 $\Delta_r C^{\ominus}_{p,m} = 0$，不仅 $\Delta_r H^{\ominus}_m$ 为定值，并且 $\Delta_r S^{\ominus}_m$ 也为定值，均与温度无关，故对分解反应

$$\Delta_r G^{\ominus}_m(T) = \Delta_r H^{\ominus}_m - T\Delta_r S^{\ominus}_m$$

现反应在 $p = 100$ kPa 下进行，各参加反应的组分均处于标准态，因此要求 $\Delta_r G^{\ominus}_m(T) < 0$ 即可，故可得碳酸钙的分解温度为

$$T > \Delta_r H^{\ominus}_m / \Delta_r S^{\ominus}_m$$

$$T > (178.321 \times 10^3 / 160.59)\text{K} = 1110\ \text{K}$$

3. $\Delta_r H^{\ominus}_m$ 为温度的函数时范特霍夫方程的积分式

若化学反应的 $\Delta_r C_{p,m} = \sum\limits_{B} \nu_B C^{\ominus}_{p,m}(B) \neq 0$，尤其是温度变化的范围很大时，应将 $\Delta_r H^{\ominus}_m$ 表示成 T 的函数代入范特霍夫方程的微分式，然后积分。

若参加化学反应的任一种物质均有

$$C^{\ominus}_{p,m} = a + bT + cT^2$$

则有式(2.10.6)

$$\Delta_r C^{\ominus}_{p,m} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

化学反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H^{\ominus}_m(T)$ 与 T 的关系则为式(2.10.7)

$$\Delta_r H^{\ominus}_m(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3$$

将此式代入范特霍夫方程的微分式(5.3.1)积分：

$$\int \mathrm{d}\ln K^{\ominus} = \int \frac{\Delta_r H^{\ominus}_m}{RT^2}\mathrm{d}T$$

得不定积分式

$$\ln K^{\ominus}(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{1}{2R}\Delta bT + \frac{1}{6R}\Delta cT^2 + I \qquad (5.3.4)$$

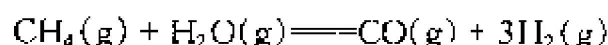
此式即为 $K^{\ominus}$ 与 T 的函数关系式。式中 I 为积分常数，可由某一温度 T 下的 $K^{\ominus}$ 值代入上式求得。

在§3.7讨论化学反应的 $\Delta_r G^{\ominus}_m$ 与 T 的函数关系式时曾得到式(3.7.14)

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta H_0 - IRT - \Delta a T\ln T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{6}\Delta c T^3$$

将此式除以 $-RT$，即得到 $\ln K^\ominus$ 与 T 的函数关系式(5.3.4)。前曾指出积分常数 I 也可将一定温度 T 下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 代入式(3.7.15)求得。

例 5.3.2 利用下列数据将甲烷转化反应



$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$$

的 $\ln K^\ominus$ 表示成温度的函数关系式，并计算在 1000 K 时的 $K^\ominus$ 值。

物　质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus(298.15\ K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus(298.15\ K)}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
$CH_4(g)$	−74.81	−50.72	186.264
$H_2O(g)$	−241.818	−228.572	188.825
$CO(g)$	−110.525	−137.168	197.674
$H_2(g)$	0	0	130.684

物　质	$C_{p,m}^\ominus = a + bT + cT^2$		
	$\frac{a}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\frac{b}{10^{-3}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}}$	$\frac{c}{10^{-6}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}}$
$CH_4(g)$	14.15	75.496	−17.99
$H_2O(g)$	29.16	14.49	−2.022
$CO(g)$	26.537	7.6831	−1.172
$H_2(g)$	26.88	4.347	−0.3265

解：此气相化学反应 $\nu(CH_4) = -1, \nu(H_2O) = -1, \nu(CO) = 1, \nu(H_2) = 3$。

由题给 25 ℃ 的标准热力学数据求得反应的

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\ K)$$
$$= \{-(-74.81) - (-241.818) + (-110.525)\}\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$= 206.103\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ K) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B, 298.15\ K)$$
$$= \{-(-50.72) - (-228.572) + (-137.168)\}\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$= 142.124\ kJ\cdot mol^{-1}$$

或由 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\ K) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, 298.15\ K)$

$$= (-186.264 - 188.825 + 197.674 + 3\times 130.684)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$= 214.637\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

及 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K)$，根据 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 求得

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ K) = (206.103 - 298.15\times 214.637\times 10^{-3})\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$= 142.109\ kJ\cdot mol^{-1}$$

又

$$\Delta a = \sum_B \nu_B a_B = (-14.15 - 29.16 + 26.537 + 3\times 26.88)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$= 63.867\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta b = \sum_B \nu_B b_B = (-75.496 - 14.49 + 7.6831 + 3\times 4.347)\times 10^{-3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}}$$

$$= -69.2619\times 10^{-3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}}$$

$$\Delta c = \sum_B \nu_B c_B$$

$$= [-(-17.99) - (-2.022) + (-1.172) + 3\times(-0.3265)]\times 10^{-6}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}}$$

$$= 17.8605\times 10^{-6}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}}$$

将 $T=298.15\ \mathrm{K}$ 及 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K})$，$\Delta a$，$\Delta b$，$\Delta c$ 的值代入式(2.10.7)：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3$$

得

$$\Delta H_0 = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \Delta a T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{3}\Delta c T^3$$

$$= \left\{206.103\times 10^3 - 63.867\times 298.15 - \frac{1}{2}(-69.2619\times 10^{-3})(298.15)^2 - \frac{1}{3}\times 17.8605\times 10^{-6}\times(298.15)^3\right\}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$= 189\ 982\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

再将 $T=298.15\ \mathrm{K}$ 及 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\ \mathrm{K})$，$\Delta H_0$，$\Delta a$，$\Delta b$，$\Delta c$ 的值代入式(3.7.15)

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta H_0 - IRT - \Delta a T\ln T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{6}\Delta c T^3$$

得

$$I = \left\{-\Delta_r G_m^\ominus(T) + \Delta H_0 - \Delta a T\ln T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{6}\Delta c T^3\right\}/RT$$

$$= \left\{-142.124\times 10^3 + 189\ 982 - 63.867\times 298.15\ln 298.15 - \frac{1}{2}(-69.2619\times 10^{-3})(298.15)^2 - \frac{1}{6}\times 17.8605\times 10^{-6}\times(298.15)^3\right\}/(8.315\times 298.15)$$

$$= -23.2485$$

于是有

$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{1}{2R}\Delta b T + \frac{1}{6R}\Delta c T^2 + I$$

$$= -\frac{22848.1}{T/\mathrm{K}} + 7.6809\ln(T/\mathrm{K}) - 4.16488\times 10^{-3}(T/\mathrm{K}) + 0.35800\times 10^{-6}(T/\mathrm{K})^2 - 23.2485$$

将 $T=1000\ \mathrm{K}$ 代入：

$$\ln K^\ominus(1000\ \mathrm{K}) = -\frac{22848.1}{1000} + 7.6809\ln 1000 - 4.16488\times 10^{-3}\times 1000 + 0.35800\times 10^{-6}\times 1000^2 - 23.2485$$

$$= 3.1543$$

于是 $$K^{\ominus}(1000\text{K}) = 23.44$$

§5.4 其它因素对理想气体化学平衡的影响

由范特霍夫方程可知，在 $\Delta_r H_m^{\ominus} \neq 0$ 时，$K^{\ominus}$ 将随 T 而变，所以 T 对化学平衡的影响是改变了 $K^{\ominus}$。在 T 一定时虽然 $K^{\ominus}$ 一定，但若能改变反应气体组分 B 的分压 p_B，即改变其 μ_B，则也会对化学平衡产生影响。等温方程就表明了这一影响。

本节再从一定温度下改变气体总压、恒压下通入惰性气体及改变反应物配比，讨论对理想气体反应平衡转化率的影响。假设反应物及产物均为理想气体

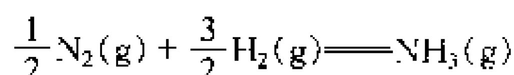
1. 压力对于平衡转化率的影响

若气体总压为 p，任一反应组分的分压 $p_B = y_B p$，由 $K^{\ominus}$ 的表达式

$$K^{\ominus} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{y_B p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B} = \left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\sum \nu_B} \times \prod_B y_B^{\nu_B}$$

可见 $\sum_B \nu_B \neq 0$，则改变总压将影响平衡系统的 $\prod_B y_B^{\nu_B}$。当 $\sum_B \nu_B < 0$ 时，p 增大，$\prod_B y_B^{\nu_B}$ 必增大，表明平衡系统中产物的含量增高而反应物的含量降低，即平衡向体积缩小方向移动；当 $\sum_B \nu_B > 0$ 时，正好相反，这与平衡移动原理是一致的

例 5.4.1 合成氨反应



$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

在 500 K 时 $K^{\ominus} = 0.2968$，若反应物 N_2 与 H_2 符合化学计量比，试估算在 500 K，压力自 100 kPa 到 1000 kPa 时的平衡转化率 α。可近似按理想气体计算

解：设反应前 N_2 的物质的量为 n_0，H_2 的物质的量为 $3n_0$，平衡转化率为 α。平衡时各物质的物质的量及摩尔分数如下：

	$\frac{1}{2}N_2(g)$	+ $\frac{3}{2}H_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $NH_3(g)$	
n_B	$n_0(1-\alpha)$	$3n_0(1-\alpha)$	$2n_0\alpha$	$\sum n_B = n_0(4-2\alpha)$
y_B	$\frac{1-\alpha}{4-2\alpha}$	$\frac{3(1-\alpha)}{4-2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{4-2\alpha}$	

$$K^{\ominus} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B} = \left[\frac{(1-\alpha)p}{(4-2\alpha)p^{\ominus}}\right]^{-1/2} \left[\frac{3(1-\alpha)p}{(4-2\alpha)p^{\ominus}}\right]^{-3/2} \left[\frac{2\alpha p}{(4-2\alpha)p^{\ominus}}\right]$$

$$= \frac{4\alpha(2-\alpha)}{3^{3/2}(1-\alpha)^2 p/p^{\ominus}}$$

因 $\alpha(2-\alpha)=1-(1-\alpha)^2$，由 $(1-\alpha)^2=\dfrac{1}{1+(3^{3/2}/4)K^{\ominus}(p/p^{\ominus})}$ 开平方，取正值，得

$$\alpha=1-\frac{1}{\{1+1.299K^{\ominus}(p/p^{\ominus})\}^{1/2}}$$

将 $K^{\ominus}=0.2968$ 代入，得

$$\alpha=1-\frac{1}{\{1+0.3856(p/p^{\ominus})\}^{1/2}}$$

令 p 分别等于 100 kPa 至 1000 kPa 范围内的某几个值求得相应的 α 列于下表。

p/kPa	100	250	500	750	1000
α	0.1505	0.2864	0.4156	0.4931	0.5462

本反应 $\sum_{B}\nu_B<0$，故增大压力平衡转化率增高。

2. 惰性组分对平衡转化率的影响

惰性组分是指不参加化学反应的组分。

若原料气中有物质的量为 n_0 的某惰性组分，平衡时参加化学反应组分 B 的物质的量为 n_B，总压为 p，则反应组分 B 的分压为 $\dfrac{n_B}{n_0+\sum n_B}p$，一定温度下反应的标准平衡常数为

$$K^{\ominus}=\prod_{B}\left(\frac{n_B}{n_0+\sum n_B}\times\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}=\left(\frac{p/p^{\ominus}}{n_0+\sum n_B}\right)^{\sum\nu_B}\times\prod_{B}n_B^{\nu_B}$$

ν_B 为参加化学反应各组分的化学计量数，$\sum n_B$，$\sum\nu_B$ 分别为对反应组分（不包括惰性组分）的物质的量、化学计量数求和。

从此式可以看出，若 $\sum\nu_B>0$，在恒压下加入惰性组分，因 $n_0+\sum_{B}n_B$ 增大，故 $\prod_{B}n_B^{\nu_B}$ 增大，表明平衡向生成产物的方向移动，即增加惰性组分后有利于气体的物质的量增大的反应；若 $\sum\nu_B<0$，则正好相反。

例如乙苯脱氢制苯乙烯的反应



$$C_6H_5C_2H_5(g) = C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$$

$\sum\nu_B>0$，故生产上为提高转化率，要向反应系统中通入大量惰性组分水蒸气。

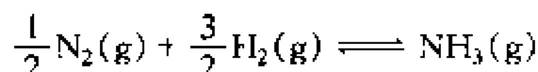
另一方面，对于合成氨反应



$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$$

$\sum\nu_B<0$，惰性组分增大，对反应不利。实际生产中，未反应完全的原料气 N_2，H_2 混合物要循环使用。在循环中，不断加入新的原料气，N_2 和 H_2 不断反应，而其中惰性组分，如甲烷、氩[①] 等因不起反应而不断地积累，含量逐渐增高。为了维持转化率，则要定期放空一部分旧的原料气，以减少惰性组分的含量。

例 5.4.2 用体积比为 1:3 的氮、氢混合气体，在 500 ℃，30.4 MPa 下，进行氨的合成



$$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)\rightleftharpoons NH_3(g)$$

500℃时，$K^\ominus=3.75\times10^{-3}$。假设为理想气体反应，试估算下列两种情况下的平衡转化率，以及氨的含量。

(1) 原料气只含有 1:3 的氮和氢；

(2) 原料气中除 1:3 的氮和氢外，还含有 10% 的惰性组分(7% 甲烷、3% 氩)。

解：(1)原料气只含 N_2 与 H_2，且 $n(H_2)/n(N_2)=3$ 时，上例已推导出平衡转化率 α 与标准平衡常数 $K^\ominus$ 及总压 p 的关系为

$$\alpha=1-\frac{1}{\{1+1.299K^\ominus(p/p^\ominus)\}^{1/2}}$$

将题给温度下的 $K^\ominus=3.75\times10^{-3}$ 及总压 $p=30.4$ MPa 代入，得

$$\alpha=1-\frac{1}{(1+1.299\times3.75\times10^{-3}\times30400/100)^{1/2}}=0.365$$

平衡时混合气中氨的摩尔分数为(参见上例题)

$$y(NH_3)=\frac{\alpha}{2-\alpha}=22.3\%$$

(2) 设原料气的物质的量为 n，惰性组分(CH_4，Ar)占 10%，即 $n_0=0.1n$，其余 $0.9n$ 为 1:3的氮、氢，故 N_2，H_2 的物质的量分别为 $\frac{1}{4}\times0.9n$ 和 $\frac{3}{4}\times0.9n$。平衡转化率为 α，则反应前及平衡后各物质的物质的量分列如下：

	$\frac{1}{2}N_2(g)$ +	$\frac{3}{2}H_2(g)$ ═	$NH_3(g)$	惰性组分
起始 $n_{B,0}$	$\frac{1}{4}\times0.9\ n$	$\frac{3}{4}\times0.9\ n$	0	$n_0=0.1\ n$
平衡 n_B	$\frac{1}{4}\times0.9\ n(1-\alpha)$	$\frac{3}{4}\times0.9\ n(1-\alpha)$	$\frac{1}{2}\times0.9\ n\alpha$	$n_0=0.1\ n$

平衡时各气体总物质的量 $n_0+\sum_B n_B=n(1-0.45\alpha)$

$$K^\ominus=\prod_B\left(\frac{n_B}{n_0+\sum n_B}\times\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$$

① 原料气中的 N_2 来自空气，故其中含有 Ar；原料气中的 H_2 来自甲烷转化反应或水煤气转化反应，故 H_2 中总含有少量的 CH_4。

$$= \left\{\frac{0.9(1-\alpha)}{4(1-0.45\alpha)} \times \frac{p}{p^{\ominus}}\right\}^{-1/2} \left\{\frac{3 \times 0.9(1-\alpha)}{4(1-0.45\alpha)} \times \frac{p}{p^{\ominus}}\right\}^{-3/2} \left\{\frac{0.9\alpha}{2(1-0.45\alpha)} \times \frac{p}{p^{\ominus}}\right\}$$

$$= \frac{2^3(1-0.45\alpha)\alpha}{3^{3/2} \times 0.9(1-\alpha)^2(p/p^{\ominus})}$$

将 $K^{\ominus} = 3.75 \times 10^{-3}$, $p = 30.4$ MPa 代入上式

$$\frac{(1-0.45\alpha)\alpha}{(1-\alpha)^2} = \frac{3^{3/2} \times 0.9(p/p^{\ominus})K^{\ominus}}{2^3} = \frac{3^{3/2} \times 0.9 \times (30.4/0.1) \times 3.75 \times 10^{-3}}{2^3} = 0.6664$$

整理得

$$1.1164\alpha^2 - 2.3328\alpha + 0.6664 = 0$$

于是

$$\alpha = \frac{2.3328 \pm (2.3328^2 - 4 \times 1.1164 \times 0.6664)^{1/2}}{2 \times 1.1164}$$

$\alpha > 1$ 不合理，弃去，得

$$\alpha = 0.342$$

平衡时混合气中氨的摩尔分数为

$$y(NH_3) = \frac{0.9\alpha}{2(1-0.45\alpha)} = 18.2\%$$

通过本例可以看出在 500 ℃，30.4 MPa 下由于原料气中含有 10% 的惰性组分，使得合成氨的转化率由 0.365 降至 0.342，氨在平衡混合气中的含量也由 22.3% 降至 18.2%。

注意：本题的计算是按理想气体考虑而得到的结果。在 30.4 MPa 下，气体远非理想，故应考虑其非理想性，见 §5.6。

3. 反应物的摩尔比对平衡转化率的影响

对于气相化学反应



$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \longrightarrow y\mathrm{Y} + z\mathrm{Z}$$

若原料气中只有反应物而无产物，令反应物的摩尔比 $r = \frac{n_B}{n_A}$，其变化范围为 $0 < r < \infty$。在维持总压力相同的情况下，随着 r 的增加，气体 A 的转化率增加，而气体 B 的转化率减少。但产物在混合气体中的平衡含量随着 r 增加，存在着一极大值。可以证明，当摩尔比 $r = \frac{b}{a}$，即原料气中两种气体物质的量之比等于化学计量比时，产物 Y，Z 在混合气体中的含量（摩尔分数）为最大。

因此，如合成氨反应，总是使原料气中氢与氮的体积比为 3:1，以使氨的含量最高。

在 500 ℃，30.4 MPa 平衡混合物中氨的体积分数 $\varphi(NH_3)$ 与原料气的摩尔比 $r = \frac{n(H_2)}{n(N_2)}$ 的关系见表 5.4.1 和图 5.4.1。

表 5.4.1 500 ℃,30.4 MPa 下,不同氢氮比时,混合气中氨的平衡含量(体积分数)

$r=\frac{n(H_2)}{n(N_2)}$	1	2	3	4	5	6
$\varphi(NH_3)$	18.8	25.0	26.4	25.8	24.2	22.2

如果两种原料气中,B 气体较 A 气体便宜,而 B 气体又容易从混合气体中分离,那么根据平衡移动原理,为了充分利用 A 气体,可以使 B 气体大大过量,以尽量提高 A 的转化率。这样做虽然在混合气体中产物的含量低了,但经过分离便得到更多的产物,在经济上还是有益的。

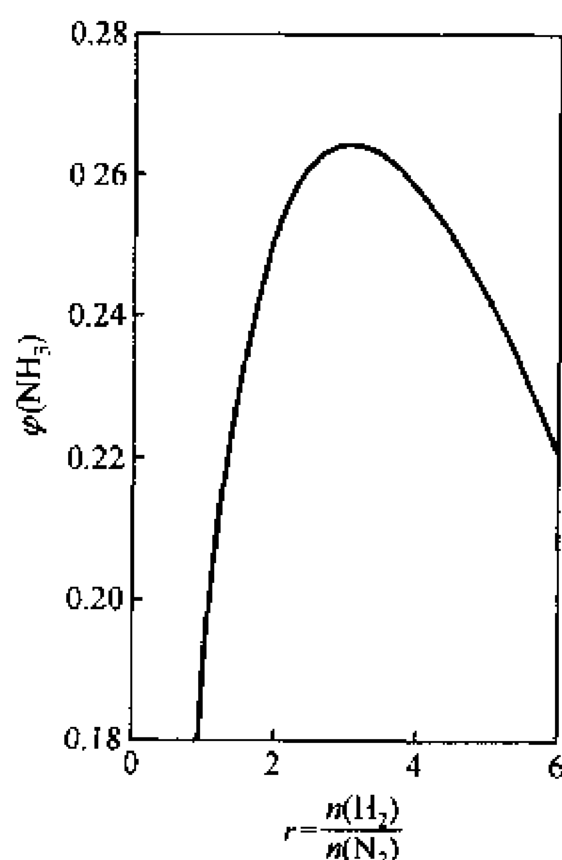
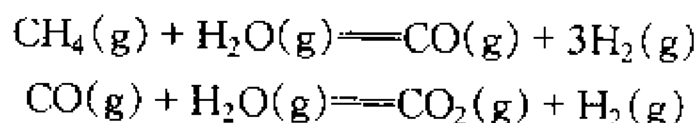


图 5.4.1 合成氨反应中氨的平衡含量 $\varphi(NH_3)$与原料气摩尔比 r 间的关系(500℃,30.4MPa)

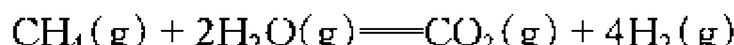
* §5.5 同时反应平衡组成的计算

若某些反应组分同时参加两个以上的反应,则称为**同时反应**,例如甲烷转化可有如下两个反应:



$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$$
$$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$$

反应组分 H_2O,CO 和 H_2 同时参加以上两个反应,就是同时反应。计算同时反应的平衡组成,须先确定有几个独立反应。例如将上两反应相加或相减,可得到



$$CH_4(g)+2H_2O(g)=\!=\!=CO_2(g)+4H_2(g)$$

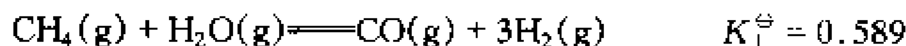
和



$$CH_4(g)+CO_2(g)=\!=\!=2CO(g)+2H_2(g)$$

因此,这四个反应中只有两个独立的反应。所以说若几个反应相互间没有线性组合的关系,那么这几个反应就是**独立反应**。每一个独立反应有一个反应进度,而且每一个独立反应可列出一个独立的平衡常数式,即未知数的个数与方程式个数相等。因此若原始组成已知,则能算出达到平衡时各个独立的反应进度,从而也就能算出平衡组成。但应注意,任一反应组分,不论它同时参加几个反应,其分压只有一个。

例 5.5.1 甲烷、水蒸气为 1:5 的混合气体,在 600℃,101.325 kPa 下通过催化剂,以生产合成氨用的氢气。设同时发生如下反应:



$$CH_4(g)+H_2O(g)=\!=\!=CO(g)+3H_2(g) \qquad K_1^{\ominus}=0.589$$

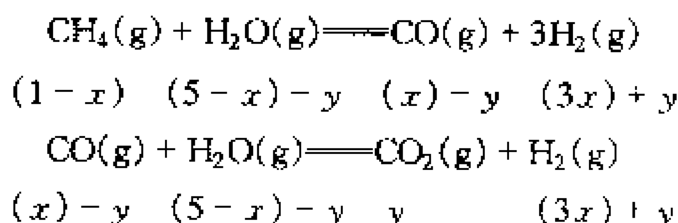


$$CO(g)+H_2O(g)=\!=\!=CO_2(g)+H_2(g) \qquad K_2^{\ominus}=2.21$$

求平衡组成。

解:设 CH_4 和 H_2O 的起始物质的量分别为 1 mol 和 5 mol,两个反应的反应进度分别为 $x$mol 和 $y$mol,即第一个反应 CH_4 反应掉 $x$mol,第二个反应生成 CO_2 为 $y$mol。

两个反应同时进行,达到同时平衡时,各组分的物质的量 n_B/mol 如下:



$$CH_4(g)+H_2O(g)=\!=\!=CO(g)+3H_2(g)$$
$$(1-x)\quad (5-x)-y\quad (x)-y\quad (3x)+y$$
$$CO(g)+H_2O(g)=\!=\!=CO_2(g)+H_2(g)$$
$$(x)-y\quad (5-x)-y\quad y\quad (3x)+y$$

在填写上述各组分数量时,可按如下顺序:① 按第一式列出括号内各项;②根据同一组分在任一反应中的数量相同的原则,列出第二式的各相同组分的数量,例如两式中的 H_2O 均为$(5-x)$;③按第二式列出 y;④按同一组分数量相同的原则,修改第一式各相同组分的数量,例如,H_2O 在两式中均为$(5-x)-y$。所以总的物质的量为

$$\sum n_B/\text{mol}=(1-x)+(5-x-y)+(x-y)+(3x+y)+y=6+2x$$

根据标准平衡常数的定义

$$K^{\ominus}=\prod_B\left(\frac{p_B}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}=\prod_B\left(\frac{n_B}{\sum n_B}\times\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B}=\left(\frac{p/p^{\ominus}}{\sum n_B}\right)^{\sum\nu_B}\times\prod_B n_B^{\nu_B}$$

将此式应用于上述每一个反应,现 $p/p^{\ominus}=1.01325$,得

$$K_1^{\ominus}=\left(\frac{1.01325}{6+2x}\right)^2\times\frac{(x-y)(3x+y)^3}{(1-x)(5-x-y)}=0.589$$

$$K_2^{\ominus}=\frac{y(3x+y)}{(x-y)(5-x-y)}=2.21$$

解此联立方程即可求出 x 和 y。

这里可采用试差法，因为已知 $0<x<1$ 及 $0<y<x$。给一个 x 值，通过 $K_2^\ominus$ 式，可以解出一个 y 值来。把这一组 x，y 值代入 $K_1^\ominus$ 式，看结果等于多少（一般不等于 0.589）。这样给出几个 x 值，就有几个对应的 y 值及 $K_1^\ominus$ 值。将 $K_1^\ominus$ 对 x 作图，找出 $K_1^\ominus=0.589$ 时的 x 值即为所求之值。然后再计算出 y。举例如下。

$$K_2^\ominus=\frac{y(3x+y)}{(x-y)(5-x-y)}=2.21$$

整理后得 $$1.21y^2-(3x+11.05)y-2.21x(x-5)=0$$

若 $x=0.900$，上式简化为

$$1.21y^2-13.75y+8.155=0$$

解得 $$y=0.628$$

将 $x=0.900$，$y=0.628$ 代入

$$K_1^\ominus=\left(\frac{1.01325}{6+2x}\right)^2\times\frac{(x-y)(3x+y)^3}{(1-x)(5-x-y)}$$

得 $K_1^\ominus=0.487$。如此试算可得到一系列的 x，y 和 $K_1^\ominus$ 值。计算结果列表如下。

x	0.900	0.905	0.910	0.915	0.920	0.925
y	0.628	0.630	0.632	0.634	0.636	0.638
$K_1^\ominus$	0.487	0.526	0.570	0.619	0.674	0.737

由表可见 x 值应在 0.910 与 0.915 之间，作 $K_1^\ominus-x$ 图，找到相当于 $K_1^\ominus=0.589$ 时的 $x=0.912$，解得 $y=0.633$。

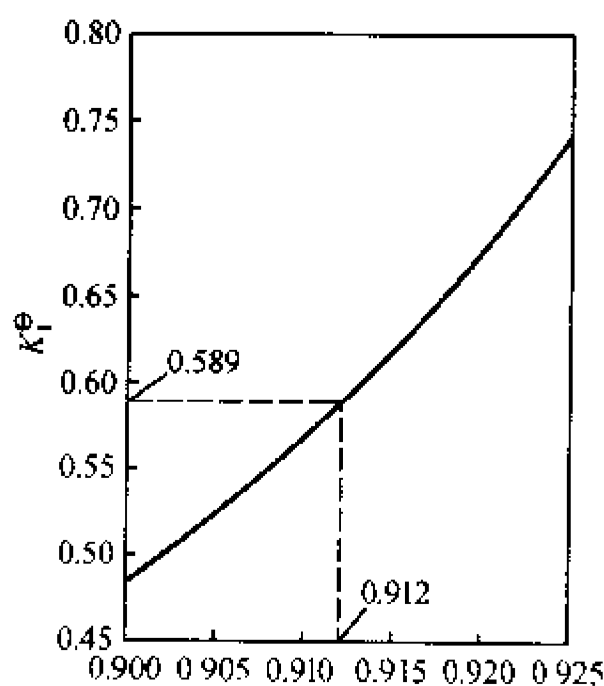


图 5.5.1 例 5.5.1 附图

故气体组成为

$$y(CH_4)=\frac{1-x}{6+2x}=\frac{0.088}{7.824}=1.12\%$$

$$y(H_2O)=\frac{5-x-y}{6+2x}=\frac{3.455}{7.824}=44.16\%$$

$$y(CO)=\frac{x-y}{6+2x}=\frac{0.279}{7.824}=3.57\%$$

$$y(H_2)=\frac{3x+y}{6+2x}=\frac{3.369}{7.824}=43.06\%$$

$$y(CO_2)=\frac{y}{6+2x}=\frac{0.633}{7.824}=8.09\%$$

§5.6　真实气体反应的化学平衡

推导理想气体化学平衡时是将理想气体的化学势 $\mu_B=\mu_B^\ominus+RT\ln(p_B/p^\ominus)$代入 $\Delta_r G_m=\sum_B \nu_B\mu_B$ 得出了等温方程式，结合平衡条件 $\Delta_r G_m=0$，得出在一定温度 T 下的标准平衡常数 $K^\ominus$。

对于 $0=\sum_B \nu_B B$ 的真实气体化学反应可用相同的原理进行推导。

将真实气体 B 的化学势表达式 $\mu_B=\mu_B^\ominus+RT\ln(\tilde{p}_B/p^\ominus)$ 代入 $\Delta_r G_m=\sum_B \nu_B\mu_B$，可得真实气体化学反应的等温方程式：

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^\ominus+RT\ln\prod_B(\tilde{p}_B/p^\ominus)^{\nu_B} \tag{5.6.1}$$

式中 $\tilde{p}_B$ 为组分 B 在某指定条件下的逸度。

在达到化学平衡时，$\Delta_r G_m=0$，有

$$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln\prod_B(\tilde{p}_B^{eq}/p^\ominus)^{\nu_B}$$

对于确定的化学反应，$\Delta_r G_m^\ominus$ 只取决于温度和标准态的选取。因为对气体，无论是理想气体还是真实气体，均选取压力 $p^\ominus=100$ kPa 的纯理想气体作为标准态，故由上式可知在温度一定时 $\prod_B(\tilde{p}_B^{eq}/p^\ominus)^{\nu_B}$为定值，即为标准平衡常数

$$K^\ominus=\prod_B(\tilde{p}_B^{eq}/p^\ominus)^{\nu_B} \tag{5.6.2a}$$

式中 $\tilde{p}_B^{eq}$ 为组分 B 平衡时的逸度。因此有

$$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K^\ominus \tag{5.6.3a}$$

因 $\tilde{p}_B=\varphi_B p_B$，故有

$$K^{\ominus}=\prod_B(\varphi_B^{eq})^{\nu_B}\times\prod_B(p_B^{eq}/p^{\ominus})^{\nu_B}\tag{5.6.2b}$$

φ_B^{eq} 为 B 的逸度因子，它是温度和总压的函数，故 $\prod_B(\varphi_B^{eq})^{\nu_B}$ 也取决于温度和压力。

对于理想气体 $\prod_B(\varphi_B^{eq})^{\nu_B}=1$，对低压下的真实气体 $\prod_B(\varphi_B^{eq})^{\nu_B}\approx1$，故

$$K^{\ominus}=\prod_B(p_B^{eq}/p^{\ominus})^{\nu_B}$$

而对于高压下的真实气体，一般来说 $\prod_B(\varphi_B^{eq})^{\nu_B}\neq1$，故 $\prod_B(p_B^{eq}/p^{\ominus})^{\nu_B}\neq K^{\ominus}$。

对真实气体，过去还使用基于逸度的平衡常数

$$K_{\tilde{p}}=\prod_B\tilde{p}_B^{\nu_B}\tag{5.6.3}$$

其单位为 $\mathrm{Pa}^{\sum\nu_B}$。式中 $\tilde{p}_B$ 即代表了 $\tilde{p}_B^{eq}$。

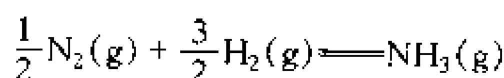
表 5.6.1 中列出气相反应 $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)=NH_3(g)$ 在不同温度及总压下的 $\prod_B\varphi_B^{\nu_B}$① 值。可以看出，当压力大于 10 MPa 以后，$\prod_B\varphi_B^{\nu_B}$ 大大偏离 1，而且随压力的增大而偏离显著。

表 5.6.1　$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)=NH_3(g)$ 的 $\prod_B\varphi_B^{\nu_B}$ 值

$\prod_B\varphi_B^{\nu_B}$　p/MPa　t/℃	1.01	3.04	5.07	10.13	30.4	50.67	101.13
450	0.992	0.978	0.965	0.929	0.757	0.512	0.285
475	0.993	0.982	0.970	0.941	0.765	0.538	0.334
500	0.994	0.985	0.978	0.953	0.773	0.578	0.387

因此低压下测得的 $\prod_B(p_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$ 就可以作为 $K^{\ominus}$，也可以先由 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 求出 $K^{\ominus}$，再由 $\prod_B\varphi_B^{\nu_B}$ 求得高压下的 $\prod_B(p_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$ 进而计算气相的平衡组成。

例 5.6.1　合成氨反应



$$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)=\!=\!=NH_3(g)$$

① 在不致误解的情况下，将 $\prod_B(\varphi_B^{eq})^{\nu_B}$ 简写作 $\prod_B\varphi_B^{\nu_B}$。

在 500℃,30.4 MPa 下进行。原料气中氮氢摩尔比为 1:3。

(1) 用普遍化压缩因子图求 $\prod_B \varphi_B^{\nu_B}$;

(2) 按真实气体计算反应达平衡时氨的含量,并与按理想气体的计算值(见例 5.4.2)及实际值 26.4% 对比。已知 500℃ 时 $K^\ominus = 3.75\times10^{-3}$,计算时取 $\prod_B \varphi_B^{\nu_B} = 0.773$。

解: (1) 由附录中三种气体的临界数据,计算出各气体在 500℃,30.4 MPa 下的 T_r,p_r 值①,再由普遍化压缩因子图查得各气体在该 T_r,p_r 下的 φ 值。结果列表如下。

气体	T_c/K	p_c/MPa	T_r	p_r	φ
N_2	126.15	3.39	6.13	8.97	1.08
H_2	33.25	1.297	18.74	14.5	1.09
NH_3	405.48	11.313	1.91	2.67	0.94

$$\prod_B \varphi_B^{\nu_B} = 0.94/1.08^{1/2}\times1.09^{3/2} = 0.795$$

对比表 5.6.1 中 $\prod_B \varphi_B^{\nu_B} = 0.773$,相对误差为 3%。

(2) 例 5.4.1 中已经推导出原料气中氮氢摩尔比为 1:3 时,平衡转化率 α 与 $K^\ominus$ 及总压 p 之间的关系式。由于推导时假设各组分均为理想气体,故公式中 $K^\ominus$ 代表的实际上应为 $\prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$,即

$$\alpha = 1 - \frac{1}{\{1+1.299[\Pi(p_B/p^\ominus)^{\nu_B}](p/p^\ominus)\}^{1/2}}$$

在例 5.4.2 已经得出,若按理想气体对待,在 500℃,$K^\ominus = \Pi(p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = 3.75\times10^{-3}$,$p = 30.4$ MPa 时 $\alpha = 0.365$,平衡时混合气中氨的摩尔分数 $y(NH_3) = 22.3\%$,与实际值 26.4% 相比,相对误差为 16%。

现按真实气体考虑,因 $K^\ominus = \prod_B \varphi_B^{\nu_B}\times\prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$,故

$$\prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = K^\ominus/\prod_B \varphi_B^{\nu_B} = 3.75\times10^{-3}/0.773 = 4.85\times10^{-3}$$

将其代入上式,得在 500℃,30.4 MPa 总压下,氮气氢气的转化率为

$$\alpha = 1 - \frac{1}{1+1.299\times4.85\times10^{-3}\times304^{1/2}} \doteq 0.414$$

平衡时混合气中氨的摩尔分数为(参见例 5.4.1)

$$y(NH_3) = \frac{\alpha}{2-\alpha} = 26.1\%$$

将其与实际值 26.4% 相比,相对误差只为 1%。

① 注意:对于 H_2,计算 T_r,p_r 时采用 $T_r = \frac{T}{T_c+8K}$ 及 $p_r = \frac{p}{p_c+0.8\ \text{MPa}}$。

§5.7 混合物和溶液中的化学平衡

本节讨论液态混合物和液态溶液中的化学平衡。固态混合物和固态溶液中的化学平衡也可以用同样原理讨论。

1. 常压下液态混合物中的化学平衡

对液态混合物中的化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$,因常压下任一组分 B 的化学势为

$$\mu_B=\mu_B^{\ominus}+RT\ln a_B$$

故得在恒温恒压下,化学反应的等温方程式为

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln\prod_B a_B^{\nu_B} \tag{5.7.1}$$

$\Delta_r G_m^{\ominus}=\sum_B \nu_B\mu_B^{\ominus}$ 为标准摩尔反应吉布斯函数。各组分的标准态均为同样温度及标准压力下的纯液体。

在反应达到平衡时 $\Delta_r G_m=0$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln\prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B} \tag{5.7.2}$$

因在一定温度下 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为确定值,根据 $K^{\ominus}$ 的定义式即式(5.2.3) $K^{\ominus}=\exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT)$,得 $K^{\ominus}$ 的表达式为

$$K^{\ominus}=\prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B} \tag{5.7.3}$$

因 $a_B=f_B x_B$,故常压下

$$\begin{aligned}K^{\ominus}&=\prod_B (f_B^{eq}x_B^{eq})^{\nu_B}\\&=\prod_B (f_B^{eq})^{\nu_B}\times\prod_B (x_B^{eq})^{\nu_B}\end{aligned} \tag{5.7.4}$$

假若反应系统能形成理想液态混合物,因 $f_B=1$, $\prod_B f_B^{\nu_B}=1$,应有

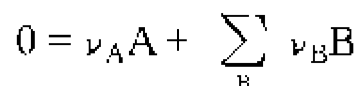
$$K^{\ominus}=\prod_B (x_B^{eq})^{\nu_B} \tag{5.7.5}$$

然而液态系统中的化学反应并没有理想的,甚至接近理想的也很少,因此按式(5.7.5)求 $K^{\ominus}$ 准确度很低。但乙酸乙酯的水解反应是个例外。

2. 常压下液态溶液中的化学平衡

液态溶液中的化学反应可分为有溶剂参与和只在溶质之间反应的两类不同情况。

若液态溶液中的化学反应可表示为



$$0=\nu_{A}A+\sum_{B}\nu_{B}B$$

式中 A 代表溶剂，B 代表任一种溶质。当 $\nu_A<0$，表明溶剂为反应物；$\nu_A>0$，表明溶剂为产物；$\nu_A=0$，则溶剂不参与反应，这时，化学反应只在溶质之间进行。

将常压下溶剂 A 和溶质 B 的化学势表达式为

$$\mu_A=\mu_A^\ominus+RT\ln a_A$$

$$\mu_B=\mu_B^\ominus+RT\ln a_B$$

将其代入 $\Delta_r G_m=\nu_A\mu_A+\sum_B\nu_B\mu_B$，得溶液中化学反应的等温方程为

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^\ominus+RT\ln(a_A^{\nu_A}\times\prod_B a_B^{\nu_B}) \qquad (5.7.6)$$

式中 $\Delta_r G_m^\ominus=\nu_A\mu_A^\ominus+\sum_B\nu_B\mu_B^\ominus$，为同一温度下的标准摩尔反应吉布斯函数。注意这里溶剂 A 和溶质 B 的标准态是不同的。溶剂 A 的标准态是同样温度在标准压力下的纯液体 A，任一溶质 B 的标准态则是在同样温度标准压力下质量摩尔浓度 $b_B=b^\ominus=1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 且具有理想稀溶液性质的溶质。

当溶液中的化学反应达到平衡时，$\Delta_r G_m=0$

$$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln\{(a_A^{eq})^{\nu_A}\times\prod_B(a_B^{eq})^{\nu_B}\} \qquad (5.7.7)$$

因在一定的温度下 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为确定值，根据 $K^\ominus$ 的定义式即式(5.2.3) $K^\ominus=\exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT)$，得溶液中化学反应 $K^\ominus$ 的表达式为

$$K^\ominus=(a_A^{eq})^{\nu_A}\prod_B(a_B^{eq})^{\nu_B} \qquad (5.7.8)$$

将溶剂 A 的式(4.9.17b) $\ln a_A=-\varphi M_A\sum_B b_B$ 写成 $a_A=\exp(-\varphi M_A\sum_B b_B)$ 并与 $a_B=\gamma_B b_B/b^\ominus$ 应用于平衡时溶剂及各溶质，代入上式，得

$$K^\ominus=\{\exp(-\nu_A\varphi^{eq}M_A\sum_B b_B^{eq})\}\times\{\prod_B(\gamma_B^{eq}b_B^{eq}/b^\ominus)^{\nu_B}\} \qquad (5.7.9)$$

这就是常压下溶液中化学反应的标准平衡常数表达式的另一形式。

对理想稀溶液，因 $\varphi=1$，$\gamma_B=1$，可得

$$K^{\ominus}=\{\exp(-\nu_A M_A \sum_B b_B^{eq})\}\times\{\prod_B (b_B^{eq}/b^{\ominus})^{\nu_B}\} \qquad (5.7.10)$$

而且当 $\sum_B b_B^{eq}$ 很小时，$\exp\left(-\nu_A M_A \sum_B b_B^{eq}\right)\approx 1$[①]，上式还可以进一步简化成

$$K^{\ominus}\approx \prod_B (b_B^{eq}/b^{\ominus})^{\nu_B} \qquad (5.7.11)$$

此式是常用的公式。

使用上述公式时，在不致误解的情况下，可将上角标 eq 省去。

对溶液中的化学反应，曾使用基于质量摩尔浓度的平衡常数 K_b：

$$K_b=\prod_B (b_B^{eq})^{\nu_B}$$

其单位为$(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{\sum\nu_B}$。

对于稀溶液中的化学反应，因 $K^{\ominus}=\prod_B (b_B^{eq}/b^{\ominus})^{\nu_B}$，故

$$K^{\ominus}=K_b/(b^{\ominus})^{\sum\nu_B}$$

在$\sum\nu_B=0$时，$K_b=K^{\ominus}$。

此外，常压下稀溶液中溶质 B 的化学势若表示成浓度 c_B 的函数：

$$\mu_{c,B}=\mu_{c,B}^{\ominus}+RT\ln(c_B/c^{\ominus})$$

经过推导，可以得出稀溶液中基于浓度的标准平衡常数 $K_c^{\ominus}$ 为

$$K_c^{\ominus}=\prod_B (c_B^{eq}/c^{\ominus})^{\nu_B}$$

若再定义基于浓度的平衡常数 K_c 为

$$K_c=\prod_B (c_B^{eq})^{\nu_B}$$

则有

$$K_c^{\ominus}=K_c/(c^{\ominus})^{\sum\nu_B}$$

K_c 的单位为$(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})^{\sum\nu_B}$，$\sum\nu_B=0$ 时，$K_c=K_c^{\ominus}$。

某温度下溶质 B 的标准态已选作在该温度及标准压力下 $b_B=b^{\ominus}=1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$且具有理想稀溶液性质的状态（而不是 $c_B=c^{\ominus}=1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$下的状态），所有标准热力学数据均是在这一状态下的相应值，故今后将不再继续使用

---

① 特别是水溶液，M_A 很小（$18.02\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$）。当 $\sum_B b_B^{eq}=0.5\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时，若 $\nu_A=-1$，$\exp(-\nu_A M_A \sum_B b_B^{eq})=\exp(9.01\times10^{-3})=1.009$；若 $\nu_A=1$，$\exp(-\nu_A M_A \sum_B b_B^{eq})=\exp(-9.01\times10^{-3})=0.991$。

基于浓度的平衡常数 $K_c^{\ominus}$，K_c。但因稀水溶液 $c_B/c^{\ominus} \approx b_B/b^{\ominus}$，故基于浓度的平衡常数还是有重要的参考价值的。

*3. 高压下液态混合物中的化学平衡

将液态混合物中任一组分 B 在温度 T，压力 p 下的化学势表示式 $\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln a_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,B}^* \mathrm{d}p$ 代入 $\Delta_r G_m = \nu_B \mu_B$，得该温度、压力下：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln \prod_B a_B^{\nu_B} + \int_{p^{\ominus}}^{p} \sum_B (\nu_B V_{m,B}^*) \mathrm{d}p \qquad (5.7.12)$$

在达到化学平衡时 $\Delta_r G_m = 0$，得

$$\Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B} + \int_{p^{\ominus}}^{p} \sum_B (\nu_B V_{m,B}^*) \mathrm{d}p = 0$$

因 $\Delta_r G_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}$ 只取决于温度，并且已经定义

$$\ln K^{\ominus} = -\Delta_r G_m^{\ominus}/RT$$

将其代入上式，有

$$RT\ln K^{\ominus} = RT\ln \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B} + \int_{p^{\ominus}}^{p} \sum_B (\nu_B V_{m,B}^*) \mathrm{d}p$$

最后得在温度 T 压力 p 下液态混合物化学反应的标准平衡常数为

$$K^{\ominus} = \left\{ \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B} \right\} \times \exp\left\{ \int_{p^{\ominus}}^{p} \left(\sum_B \nu_B V_{m,B}^*/RT \right) \mathrm{d}p \right\} \qquad (5.7.13a)$$

或

$$K^{\ominus} = \left\{ \prod_B (f_B^{eq} x_B^{eq})^{\nu_B} \right\} \times \exp\left\{ \int_{p^{\ominus}}^{p} \left(\sum_B \nu_B V_{m,B}^*/RT \right) \mathrm{d}p \right\} \qquad (5.7.13b)$$

显然，对于确定的反应来说，$K^{\ominus}$ 只取决于温度。

从上两式可以看出液态混合物中平衡常数为

$$K_{fx} = \prod_B (f_B^{eq} x_B^{eq})^{\nu_B}$$

它是与温度、压力有关的。而平衡常数

$$K_x = \prod_B (x_B^{eq})^{\nu_B}$$

则取决于温度、压力及组成。

常压下 $\int_{p^{\ominus}}^{p} \left(\sum_B \nu_B V_{m,B}^*/RT \right) \mathrm{d}p \approx 0$，$\exp\left\{ \int_{p^{\ominus}}^{p} \left(\sum_B \nu_B V_{m,B}^*/RT \right) \mathrm{d}p \right\} \approx 1$，压力对 $K^{\ominus}$ 的贡献甚小，故得

$$K^{\ominus} = \prod_{B} (a_{B}^{eq})^{\nu_B} \tag{5.7.3}$$

$$K^{\ominus} = \prod_{B} (f_{B}^{eq} x_{B}^{eq})^{\nu_B} \tag{5.7.4}$$

*4. 高压下液态溶液中的化学平衡

对溶液中的化学反应 $0 = \nu_A A + \sum_B \nu_B B$，将溶剂 A 和任一溶质 B 在温度 T，压力 p 下的化学势表示式

$$\mu_A = \mu_A^{\ominus} + RT\ln a_A + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,A}^{*} dp$$

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln a_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B}^{\infty} dp$$

代入 $\Delta_r G_m = \nu_A \mu_A + \sum_B \nu_B \mu_B$ 中，得在该温度、压力下

$$\Delta_r G_m = \nu_A\left(\mu_A^{\ominus} + RT\ln a_A + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,A}^{*} dp\right) + \sum_B \nu_B\left(\mu_B^{\ominus} + RT\ln a_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B}^{\infty} dp\right)$$

整理得

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\left(a_A^{\nu_A} \times \prod_B a_B^{\nu_B}\right) + \int_{p^{\ominus}}^{p} \left(\nu_A V_{m,A}^{*} + \sum_B \nu_B V_B^{\infty}\right) dp \tag{5.7.14}$$

式中 $\Delta_r G_m^{\ominus} = \nu_A \mu_A^{\ominus} + \sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}$。

注意：溶液中溶剂和溶质的标准态不同，$V_{m,A}^{*}$ 与 V_B^{∞} 不同，见第四章。

在达到化学平衡时，$\Delta_r G_m = 0$，故

$$\Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\left\{(a_A^{eq})^{\nu_A} \times \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B}\right\} + \int_{p^{\ominus}}^{p} \left(\nu_A V_{m,A}^{*} + \sum_B \nu_B V_B^{\infty}\right) dp = 0$$

将标准平衡常数 $K^{\ominus}$ 的定义式 $\ln K^{\ominus} = -\Delta_r G_m^{\ominus}/RT$ 代入上式，则有

$$RT\ln K^{\ominus} = RT\ln\left\{(a_A^{eq})^{\nu_A} \times \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B}\right\} + \int_{p^{\ominus}}^{p} \left(\nu_A V_{m,A}^{*} + \sum_B \nu_B V_B^{\infty}\right) dp$$

最后得在温度 T，压力 p 下液态溶液中化学反应的标准平衡常数为

$$K^{\ominus} = \left\{(a_A^{eq})^{\nu_A} \times \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B}\right\} \times \exp\left\{\int_{p^{\ominus}}^{p} \left[\left(\nu_A V_{m,A}^{*} + \sum_B \nu_B V_B^{\infty}\right)/RT\right] dp\right\} \tag{5.7.15}$$

将溶液中 $\ln a_A = -\varphi M_A \sum_B b_B$ 及 $a_B = \gamma_B b_B / b^\ominus$ 应用于化学平衡时溶剂及各溶质，代入上式得

$$K^\ominus = \left\{\exp\left(-\nu_A \varphi^{eq} M_A \sum_B b_B^{eq}\right)\right\} \times \left\{\prod_B (\nu_B^{eq} b_B^{eq} / b^\ominus)^{\nu_B}\right\} \times$$

$$\exp\left[\int_{p^\ominus}^{p} \left\{\left(\nu_A V_{m,A}^* + \sum_B \nu_B V_B^\infty\right)/RT\right\} \mathrm{d}p\right] \qquad (5.7.16)$$

在溶剂不参与反应时，$\nu_A = 0$，由式(5.7.15)及式(5.7.16)得

$$K^\ominus = \left\{\prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B}\right\} \times \exp\left\{\int_{p^\ominus}^{p} \left(\sum_B \nu_B V_B^\infty / RT\right) \mathrm{d}p\right\}$$

$$K^\ominus = \left\{\prod_B (\gamma_B^{eq})^{\nu_B}\right\} \times \left\{\prod_B (b_B^{eq} / b^\ominus)^{\nu_B}\right\} \times \exp\left\{\int_{p^\ominus}^{p} \left(\sum_B \nu_B V_B^\infty / RT\right) \mathrm{d}p\right\}$$

可见溶液中化学反应的平衡常数

$$K_a = \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B}$$

取决于温度和压力。而平衡常数

$$K_b = \prod_B (b_B^{eq})^{\nu_B}$$

则取决于温度、压力及组成。

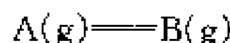
在常压下因 $\int_{p^\ominus}^{p} \left\{\left(\nu_A V_{m,A}^* + \sum_B \nu_B V_B^\infty\right)/RT\right\} \mathrm{d}p \approx 0$，故 $\exp\left[\int_{p^\ominus}^{p} \left\{\left(\nu_A V_{m,A}^* + \sum_B \nu_B V_B^\infty\right)/RT\right\} \mathrm{d}p\right] \approx 1$，压力对 $K^\ominus$ 的贡献甚小，故式(5.7.15)和式(5.7.16)分别成为

$$K^\ominus = (a_A^{eq})^{\nu_A} \times \prod_B (a_B^{eq})^{\nu_B} \qquad (5.7.8)$$

$$K^\ominus = \left\{\exp\left(-\nu_A \varphi^{eq} M_A \sum_B b_B^{eq}\right)\right\} \times \left\{\prod_B (\gamma_B^{eq} b_B^{eq} / b^\ominus)\right\}^{\nu_B} \qquad (5.7.9)$$

习　题

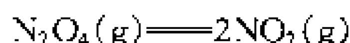
5.1 在某恒定的温度和压力下，取 $n_0 = 1$ mol 的 A(g)进行如下化学反应



$$A(g) = B(g)$$

若 $\mu_B^\ominus = \mu_A^\ominus$，试证明，当反应进度 $\xi = 0.5$ mol 时，系统的吉布斯函数 G 值为最小，这时 A、B 间达到化学平衡。

5.2 已知四氧化二氮的分解反应



$$N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$$

在 298.15K 时，$\Delta_r G_m^\ominus = 4.75\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，试判断在此温度及下列条件下，反应进行的方向。

(1) N_2O_4(100 kPa)，NO_2(1000 kPa)；

(2) N_2O_4(1000 kPa)，NO_2(100 kPa)；

(3) N_2O_4(300 kPa)，NO_2(200 kPa)。

5.3 1000 K 时，反应



$$C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g)$$

的 $\Delta_r G_m^\ominus = 19.397\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。现有与碳反应的气体混合物，其组成为体积分数 $\varphi(CH_4) = 0.10$，$\varphi(H_2) = 0.80$，$\varphi(N_2) = 0.10$。试问：

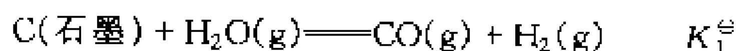
(1) $T = 1000$ K，$p = 100$ kPa 时，$\Delta_r G_m$ 等于多少，甲烷能否形成？

(2) 在 $T = 1000$ K 下，压力须增加到若干，上述合成甲烷的反应才可能进行？

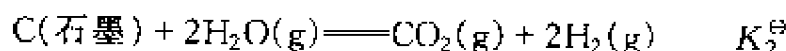
答：(1) $\Delta_r G_m = 3.963\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，不能生成；

(2) $p > 161.1$ kPa

5.4 已知同一温度，两反应方程及其标准平衡常数如下：

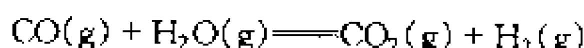


$$C(石墨) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g) \qquad K_1^\ominus$$



$$C(石墨) + 2H_2O(g) = CO_2(g) + 2H_2(g) \qquad K_2^\ominus$$

求下列反应的 $K^\ominus$。



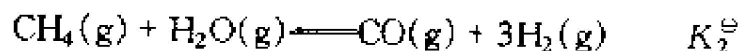
$$CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$$

答：$K^\ominus = K_2^\ominus / K_1^\ominus$

5.5 已知同一温度，两反应方程及其标准平衡常数如下：



$$CH_4(g) + CO_2(g) = 2CO(g) + 2H_2(g) \qquad K_1^\ominus$$



$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g) \qquad K_2^\ominus$$

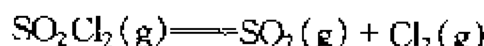
求下列反应的 $K^\ominus$。



$$CH_4(g) + 2H_2O(g) = CO_2(g) + 4H_2(g)$$

答：$K^\ominus = (K_2^\ominus)^2 / K_1^\ominus$

5.6 在一个抽空的恒容容器中引入氯和二氧化硫，若它们之间没有发生反应，则在 375.3K 时的分压应分别为 47.836 kPa 和 44.786 kPa。将容器保持在 375.3 K，经一定时间后，总压力减少至 86.096 kPa，且维持不变。求下列反应的 $K^\ominus$。



$$SO_2Cl_2(g) = SO_2(g) + Cl_2(g)$$

答：2.42

5.7 使一定量摩尔比为 1:3 的氮、氢混合气体在 1174 K，3 MPa 下通过铁催化剂以合成氨。设反应达到平衡。出来的气体混合物缓缓地通入 20 $\mathrm{cm^3}$ 盐酸吸收氨。用气量计测得剩余气体的体积相当于 273.15 K，101.325 kPa 的干燥气体（不含水蒸气）2.02 $\mathrm{dm^3}$。原盐酸溶液 20 $\mathrm{cm^3}$ 需用浓度为 52.3 $\mathrm{mmol \cdot dm^{-3}}$ 的氢氧化钾溶液 18.72 $\mathrm{cm^3}$ 滴定至终点。气体通过后则只需用同样浓度的氢氧化钾溶液 15.17 $\mathrm{cm^3}$。求 1174K 时，下列反应的 $K^\ominus$。



$$N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

答：4.49×10^{-8}

5.8 五氯化磷分解反应



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$$

在200℃时的 $K^{\ominus}=0.312$，计算：

(1) 200℃，200 kPa 下 PCl_5 的解离度；

(2) 摩尔比为1:5的 PCl_5 与 Cl_2 的混合物，在200℃，101.325 kPa下，求达到化学平衡时 PCl_5 的解离度。

答：(1) 36.7%；(2) 26.8%

5.9 在994K，使纯氢气慢慢地通过过量的CoO(s)，则氧化物部分地被还原为Co(s)。出来的平衡气体中氢的体积分数 $\varphi(H_2)=2.50\%$。在同一温度，若用CO还原CoO(s)，平衡后气体中一氧化碳的体积分数 $\varphi(CO)=1.92\%$。求等物质的量的一氧化碳和水蒸气的混合物在994 K下，通过适当催化剂进行反应，其平衡转化率为多少？

答：53.4%

5.10 在真空的容器中放入固态的 NH_4HS，于25℃下分解为 $NH_3(g)$ 与 $H_2S(g)$，平衡时容器内的压力为66.66 kPa。

(1) 当放入 NH_4HS 时容器中已有39.99 kPa的 $H_2S(g)$，求平衡时容器中的压力；

(2) 容器中原有6.666 kPa的 $NH_3(g)$，问需加多大压力的 H_2S，才能形成 NH_4HS 固体？

答：(1) 77.7 kPa；(2) $p(H_2S)>166$kPa

5.11 现有理想气体间反应



$$A(g)+B(g) \rightleftharpoons C(g)+D(g)$$

开始时，A与B均为1 mol，25℃下，反应达到平衡时，A与B的物质的量各为(1/3)mol。

(1) 求此反应的 $K^{\ominus}$；

(2) 开始时，A为1 mol，B为2 mol；

(3) 开始时，A为1 mol，B为1 mol，C为0.5 mol；

(4) 开始时，C为1 mol，D为2 mol；

分别求反应达平衡时C的物质的量。

答：(1) 4；(2) 0.845 mol；

(3) 1.096 mol；(4) 0.543 mol

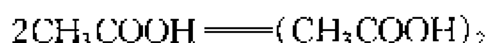
5.12 将1 mol的 SO_2 与1 mol O_2 的混合气体，在101.325 kPa及903 K下通过盛有铂丝的玻璃管，控制气流速度，使反应达到平衡，把产生的气体急剧冷却，并用KOH吸收 SO_2 及 SO_3。最后量得余下的氧气在101.325 kPa，273.15 K下体积为13.78 dm^3，试计算下列反应在903 K时的 $\Delta_rG_m^{\ominus}$ 及 $K^{\ominus}$。



$$SO_2+\frac{1}{2}O_2 = SO_3$$

答：$K^{\ominus}=5.40$；$\Delta_rG_m^{\ominus}=-12.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

5.13 383.3 K，60.483 kPa 时，从测定醋酸蒸气的密度所得到的平均摩尔质量是醋酸单分子摩尔质量的 1.520 倍。假定气体分子中只含有单分子及双分子。求下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。



$$2CH_3COOH \longrightarrow (CH_3COOH)_2$$

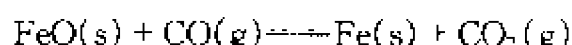
答：$4.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

5.14 （1）在 1120℃ 下用 H_2 还原 FeO(s)，平衡时混合气体中 H_2 的摩尔分数为 0.54。求 FeO(s) 的分解压。已知同温度下。



$$2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad K^\ominus = 3.4\times10^{-13}$$

（2）在炼铁炉中，氧化铁按如下反应还原：



$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

求 1120 ℃ 下，还原 1 mol FeO 需要 CO 若干摩尔？已知同温度下



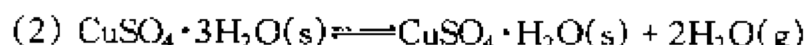
$$2CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g) + O_2(g) \qquad K^\ominus = 1.4\times10^{-12}$$

答：（1）2.50×10^{-11} kPa；（2）3.38 mol

5.15 求下列反应在 298.15 K 下平衡的蒸气压。



（1）$CuSO_4\cdot5H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4\cdot3H_2O(s) + 2H_2O(g)$



（2）$CuSO_4\cdot3H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4\cdot H_2O(s) + 2H_2O(g)$



（3）$CuSO_4\cdot H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4(s) + H_2O(g)$

已知 298.15 K 下各物质的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 如下。

物质	$CuSO_4\cdot5H_2O(s)$	$CuSO_4\cdot3H_2O(s)$	$CuSO_4\cdot H_2O(s)$	$CuSO_4(s)$	$H_2O(g)$
$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	−1879.6	−1399.8	−917.0	−661.8	−228.6

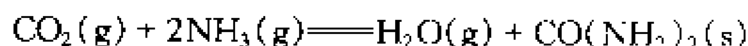
答：（1）1.05 kPa；（2）0.57 kPa；（3）2.2×10^{-3} kPa

5.16 已知下列数据（298.15 K）：

物质	C(石墨)	$H_2(g)$	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$CO(NH_2)_2(s)$
$S_m^\ominus/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	5.740	130.68	191.6	205.14	104.6
$\Delta_c H_m^\ominus/kJ\cdot mol^{-1}$	−393.51	−285.83	0	0	−631.66

物质	$NH_3(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f G_m^\ominus/kJ\cdot mol^{-1}$	−16.5	−394.36	−228.57

求 298.15 K 下 $CO(NH_2)_2(s)$ 的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$，以及下列反应的 $K^\ominus$。



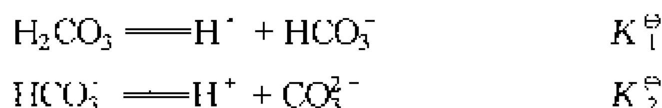
$$CO_2(g) + 2NH_3(g) \longrightarrow H_2O(g) + CO(NH_2)_2(s)$$

答：$\Delta_f G_m^\ominus = -197.4\ kJ\cdot mol^{-1}$；$K^\ominus = 0.57$

5.17 已知 25 ℃ 时 AgCl(s)，水溶液中 Ag^+，Cl^- 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-109.789\ kJ\cdot mol^{-1}$，$77.107\ kJ\cdot mol^{-1}$，$-131.22\ kJ\cdot mol^{-1}$。求 25 ℃ 下 AgCl(s) 在水溶液中的标准溶度积 $K^\ominus$ 及溶解度 s。

答：$K^\ominus=1.768\times10^{-10}$；$s=0.19\ \mathrm{mg/100g}$

5.18 利用附录十、附录十一的数据计算 25 ℃ 水溶液中碳酸解离反应的 $K_1^\ominus$，$K_2^\ominus$。



$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- \qquad K_1^\ominus$$
$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_2^\ominus$$

答：$K_1^\ominus=4.353\times10^{-7}$；

$K_2^\ominus=4.685\times10^{-11}$（由 $\Delta_fG_m^\ominus$ 求得）；

$K_2^\ominus=4.600\times10^{-11}$（由 $\Delta_fH_m^\ominus$，$S_m^\ominus$ 求得）

5.19 利用附录十、附录十一的数据计算 25 ℃ 水溶液中配离子$[Ag(NH_3)_2]^+$如下解离反应的不稳定常数 $K^\ominus$。



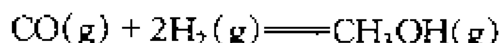
$$[Ag(NH_3)_2]^+ = Ag^+ + 2NH_3$$

答：$K^\ominus=5.99\times10^{-8}$（由 $\Delta_fG_m^\ominus$ 求得）；

$K^\ominus=5.68\times10^{-8}$（由 $\Delta_fH_m^\ominus$、$S_m^\ominus$ 求得）

5.20 已知 298.15K，CO(g)和 CH_3OH(g)的 $\Delta_fH_m^\ominus$ 分别为 $-110.52\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$及 $-200.7\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，CO(g)，$H_2$(g)，$CH_3OH$(l)的 $S_m^\ominus$ 分别为 197.67 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，130.68 及 127 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。又知 298.15 K 甲醇的饱和蒸气压为 16.59 kPa，$\Delta_{vap}H_m=38.0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，蒸气可视为理想气体。

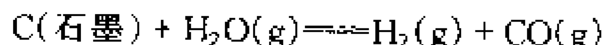
求 298.15 K 时，下列反应的 $\Delta_rG_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$。



$$CO(g)+2H_2(g) = CH_3OH(g)$$

答：$\Delta_rG_m^\ominus=-24.73\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；$K^\ominus=2.15\times10^4$

5.21 在高温下水蒸气通过灼热的煤层，按下式生成水煤气：

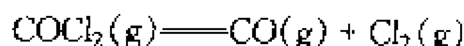


$$C(石墨)+H_2O(g) = H_2(g)+CO(g)$$

若在 1000K 及 1200K 时，$K^\ominus$分别为 2.505 及 38.08，试计算此温度范围内的平均摩尔反应焓 Δ_rH_m，及在 1100K 时反应的标准平衡常数 $K^\ominus$。

答：$\Delta_rH_m=136\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；$K^\ominus=11.0$

5.22 在 100℃ 下，下列反应的 $K^\ominus=8.1\times10^{-9}$，$\Delta_rS_m^\ominus=125.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。计算：



$$COCl_2(g) = CO(g)+Cl_2(g)$$

(1) 100℃，总压为 200 kPa 时 $COCl_2$ 的解离度；

(2) 100℃ 下上述反应的 $\Delta_rH_m^\ominus$；

(3) 总压为 200 kPa，$COCl_2$ 解离度为 0.1%时的温度。设 $\Delta_rC_{p,m}=0$。

答：(1) 6.37×10^{-5}；(2) 105 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；(3) 446 K

5.23 反应



$$2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s)+H_2O(g)+CO_2(g)$$

在不同温度时的平衡总压如下：

t/℃	30	50	70	90	100	110
p/kPa	0.827	3.999	15.90	55.23	97.47	167.0

设反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关。求：

(1) 上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$；

(2) $\lg(p/\text{kPa})$ 与 T 的函数关系式；

(3) $NaHCO_3$ 的分解温度。

答：(1) $128\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；(2) $\lg(p/\text{kPa})=\dfrac{-3345}{T/\text{K}}+10.953$；

(3) 374 K

5.24 在 454～475 K 温度范围内，反应



$$2C_2H_5OH(g) = CH_3COOC_2H_5(g) + 2H_2(g)$$

的标准平衡常数 $K^\ominus$ 与 T 的关系式如下：

$$\lg K^\ominus = -\frac{2100}{T/\text{K}} + 4.67$$

已知 473 K 时，乙醇的 $\Delta_f H_m^\ominus = -235.34\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。求该温度时乙酸乙酯的 $\Delta_f H_m^\ominus$。

答：$-430\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

5.25 已知下列数据：

物质	$\dfrac{\Delta_f H_m^\ominus(25\ ℃)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\dfrac{S_m^\ominus(25\ ℃)}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$C_{p,m}=a+bT+cT^2$		
			$\dfrac{a}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\dfrac{b\times10^3}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}}$	$\dfrac{c\times10^6}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-3}}$
$CO(g)$	−110.52	197.67	26.537	7.6831	1.172
$H_2(g)$	0	130.68	26.88	4.347	−0.3265
$CH_3OH(g)$	−200.7	239.8	18.40	101.56	−28.68

求下反应的 $\lg K^\ominus$ 与 T 的函数关系式及 300℃ 时的 $K^\ominus$。



$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

答：$\lg K^\ominus = \dfrac{3932}{T/\text{K}} - 7.445\lg(T/\text{K}) + 2.225\times10^{-3}(T/\text{K})$

$-0.2338\times10^{-6}(T/\text{K})^2 + 8.940$；

$K^\ominus = 2.90\times10^{-4}$

5.26 反应 $3CuCl(g) = Cu_3Cl_3(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 的关系如下：

$$\Delta_r G_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -528858 - 52.34(T/\text{K})\lg(T/\text{K}) + 438.2(T/\text{K})$$

求：(1) 2000K 时，此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$，$\Delta_r S_m^\ominus$；

(2) 此反应在 2000 K，100 kPa 下平衡混合物中 Cu_3Cl_3 的摩尔分数。

答：(1) $\Delta_r H_m^\ominus = -483\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；$\Delta_r S_m^\ominus = -242.7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$；

(2) 0.302

5.27 工业上用乙苯脱氢制苯乙烯



$$C_6H_5C_2H_5(g) = C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$$

如反应在 900K 下进行，其 $K^\ominus = 1.51$。试分别计算在下述情况下，乙苯的平衡转化率。

(1) 反应压力为 100 kPa;

(2) 反应压力为 10 kPa;

(3) 反应压力为 100 kPa,且加入水蒸气使原料气中水与乙苯蒸气的物质的量之比为 10∶1。

答:(1) 77.6%;(2) 96.8%;(3) 95.0%

5.28 在一个抽空的烧瓶中放很多的 $NH_4Cl(s)$,当加热到 340℃ 时,固态 NH_4Cl 仍然存在,此时系统的平衡压力为 104.67 kPa;在同样的情况下,若放入 $NH_4I(s)$则量得的平衡压力为 18.846 kPa,试求固态 NH_4Cl 和固态 NH_4I 的混合物在 340℃ 时的平衡压力。假设 HI 不分解,且此二盐类不形成固溶体。

答:106.4 kPa

***5.29** 已知 25℃ 水溶液中甲酸 HCOOH 和乙酸 HOAc 的标准解离常数 $K^{\ominus}$ 分别为 1.82×10^{-4} 和 1.74×10^{-5}。求下列溶液中氢离子的质量摩尔浓度 $b(H^+)$。

(1) $b=1\ mol\cdot kg^{-1}$ 的甲酸水溶液;

(2) $b=1\ mol\cdot kg^{-1}$ 的乙酸水溶液;

(3) 质量摩尔浓度均为 $b=1\ mol\cdot kg^{-1}$ 的甲酸和乙酸的混合溶液。计算结果说明什么。

答:(1) $1.34\times10^{-2}\ mol\cdot kg^{-1}$,(2) $4.17\times10^{-3}\ mol\cdot kg^{-1}$,(3) $1.412\times10^{-2}\ mol\cdot kg^{-1}$

5.30 (1) 应用路易斯-兰德尔规则及逸度因子图,求 250℃,20.265 MPa 下,合成甲醇反应的 K_{φ};



$$CO(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

(2) 已知 250℃ 时上述反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}=25.899\ kJ\cdot mol^{-1}$,求此反应的 $K^{\ominus}$;

(3) 化学计量比的原料气,在上述条件下达平衡时,求混合物中甲醇的摩尔分数。

答:(1) 0.299;(2) 2.59×10^{-3};(3) 0.757

第六章 相 平 衡

在化工生产中对原料和产品都要求有一定的纯度，因此，常常需要对原料和产品进行分离和提纯。最常用的分离提纯方法是结晶、蒸馏、萃取和吸收等，这些过程的理论基础就是相平衡原理。此外，金属和非金属材料的性能与相组成密切相关。所以研究多相系统的相平衡有着重要的实际意义。研究的方法之一是用图形来表示相平衡系统的组成与温度、压力之间的关系，这种图称为**相图**，又称相平衡状态图。

通过相图，可以得知在某温度、压力条件下，一系统处于相平衡时存在着哪几个相，每个相的组成如何，各个相的量之间有什么关系，以及当条件发生变化，系统内原来的平衡破坏而趋向一新的平衡时，相变化的方向和限度。

本章首先介绍指导相平衡关系的重要定律——相律，相律表明相平衡系统的独立变量数，其次介绍多组分系统中两相平衡时两相数量与系统组成关系的杠杆规则，然后顺序介绍单组分、二组分和三组分系统的最基本的几种相图，其中着重介绍二组分气－液相图和液－固相图。

§6.1 相 律

相律是吉布斯根据热力学原理得出的相平衡基本定律，是物理化学中最具有普遍性的规律之一，它用来确定相平衡系统中有几个独立改变的变量——自由度。

1. 自由度数

相平衡系统发生变化时，系统的温度、压力及每个相的组成均可发生变化。一个相中若含有 S 种物质时，需要有 $S-1$ 种物质的相对含量来描述该相的组成，由一种物质形成的相，相的组成不变[①]。我们把能够维持系统原有相数而可

---

① 例如：用摩尔分数表示组成时，因有 $\sum_B x_B = 1$，故 $S-1$ 种物质的相对含量即足以表示相的组成。

以独立改变的变量(可以是温度、压力和表示相组成的某些物质的相对含量)叫做**自由度**,这种变量的数目叫做**自由度数**。

例如,纯水在气、液两相平衡时,温度、压力均可以改变,但其中只有一个变量(如 T)可以独立改变,另一个变量(p)是不能独立改变的,它是前一个变量(T)的函数,这个函数关系即克拉佩龙方程式。如果在温度改变时,压力变量不按函数关系变化,也独立改变,则必然要有一个相消失,而不能维持原有的两相平衡。因此,我们说这一系统的自由度数为 1。

又如任意组成的二组分盐水溶液与水蒸气两相平衡系统,可以改变的变量有三个:温度、压力(即水蒸气压)和盐水溶液的组成。但水蒸气压力是温度和溶液组成的函数,或者说溶液的沸腾温度是压力和溶液组成的函数。故这个系统的自由度数为 2。

若盐是过量的,系统中为固体盐、盐的饱和水溶液与水蒸气三相平衡。当温度一定时,盐的溶解度一定,因而水蒸气压力也一定,能够独立变动的变量只有一个,故系统的自由度数为 1。当然,在温度、压力、溶液组成三个变量中任何一个均可作为独立变量,但当它的值确定了之后,其它两个就不能再独立改变了。

从这几个例子可以看出,相平衡系统的自由度数是和系统内的物种数、相数有关的。对于物种数、相数较少的系统来说,根据经验还可以判断其自由度数;但对于多种物质、多相系统来说,要确定系统的自由度数,单凭经验就很困难了,因此需要有一个公式来指引,这就是相律。

2. 相律的推导

在相律的推导中应用的代数定理是 n 个方程式能限制 n 个变量。因此,确定系统状态的总变量数与关联变量的方程式数之差就是独立变量数,也就是自由度数,即

$$\text{自由度数} = \text{总变量数} - \text{方程式数}$$

设一平衡系统中有 S 种化学物质分布于 P 个相的每一个相中,且任一物质在各相中具有相同的分子形式。欲确定一个相的状态,须知其温度、压力以及该相中$(S-1)$种物质的相对含量。但在平衡系统中,所有各相的温度相等、压力相等,因此欲知整个系统的状态,只须知道系统整体的温度、压力及 $P\times(S-1)$ 个相对含量的数值,也就是说只须知道$\{P\times(S-1)+2\}$个变量的数值。因而确定系统状态的总变量数即为$\{P\times(S-1)+2\}$。

若用阿拉伯数字 1,2,…至 S 表示系统中的每种物质,用罗马数字 Ⅰ,Ⅱ,…至 P 表示系统中的每个相,根据相平衡条件,每一物质在各个相中的化学势相等,有

$$\mu_1(\mathrm{I}) = \mu_1(\mathrm{II}) = \cdots = \mu_1(P)$$

$$\mu_2(\text{I}) = \mu_2(\text{II}) = \cdots = \mu_2(P)$$

$$\cdots\cdots$$

$$\mu_S(\text{I}) = \mu_S(\text{II}) = \cdots = \mu_S(P)$$

由于化学势是温度、压力和组成的函数，因此，化学势的等式就是关联变量的方程式。对一种物质来说，就有$(P-1)$个化学势相等的方程式，根据假设 S 种物质皆分布于P 个相中，所以 S 种物质共有 $S\times(P-1)$个这样的方程式。此外，若系统中还有 R 个独立的化学平衡反应存在（每个反应不一定和这 S 种物质全有关系），根据化学平衡条件 $\sum_{\text{B}}\nu_{\text{B}}\mu_{\text{B}}=0$，所以一个独立的平衡反应就有一个关联变量的方程式，共有 R 个方程式。若根据实际情况还有其它 R'个独立的限制条件，如某二种物质成恒定的比例等等，则又有 R'个方程式。故关联变量的方程式数为$\{S(P-1)+R+R'\}$。总变量数与方程式数之差为自由度数，以 F 表示之，即

$$\begin{aligned} F &= \{P(S-1)+2\} - \{S(P-1)+R+R'\} \\ &= S-R-R'-P+2 \end{aligned}$$

令
$$C = S - R - R' \tag{6.1.1}$$

并称之为组分数，则

$$F = C - P + 2 \tag{6.1.2}$$

这就是著名的**相律**。用文字叙述为：只受温度和压力影响的平衡系统的自由度数，等于系统的组分数减去相数再加上二。相律是吉布斯推导出来，于 1875 年发表的。

3. 组分数

从式(6.1.1)可知，系统的组分数就等于化学物质的数目减去独立的化学平衡反应数目再减去独立的限制条件数目。

计算组分数时所涉及的平衡反应，必须是在所讨论的条件下，系统中实际存在的反应。例如，N_2，H_2 和 NH_3的系统，在常温下三者之间并不发生反应，故 $C=3-0-0=3$，是三组分系统。该系统若在某高温和有催化剂存在下，就有下面的化学反应 $N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 达到平衡，此时 $S=3$，$R=1$，$R'=0$，故 $C=3-1-0=2$，是二组分系统。若再加以限制，使 N_2 和 H_2 的物质的量之比为 1:3（例如 NH_3 分解产生的 N_2 和 H_2），则 $S=3$，$R=1$，$R'=1$，故 $C=3-1-1=1$，是单组分系统。

4. 几点说明

关于相律应当注意以下几点。①在推导相律时，我们曾假设在每一相中 S 种物质均存在，但是不论实际情况是否符合此假设，都不影响相律的形式。这是因为如果某一相中不含某种物质，则在这一相中该物质的相对含量变量就少了一个，同时，相平衡条件中该物质在各相化学势相等的方程式也相应地减少了一个，故相律 $F=C-P+2$ 仍然成立。②相律 $F=C-P+2$ 式中的 2 表示系统整体的温度、压力皆相同。对与此条件不符的系统，如渗透系统，则需补充。③相律 $F=C-P+2$ 式中的 2 表示只考虑温度、压力对系统相平衡的影响。通常情况下确是如此。但当需要考虑其它因素（如电场、磁场、重力场等因素）对系统相平衡的影响时，设 n 是造成这一影响的各种外界因素的数目，则相律的形式应为 $F=C-P+n$。④对于没有气相存在，只由液相和固相形成的凝聚系统来说，由于压力对相平衡的影响很小，且通常在大气压力下研究，即不考虑压力对相平衡的影响，故常压下凝聚系统相律的形式为 $F=C-P+1$。

5. 相律的意义

多组分多相系统是十分复杂的，但借助相律可以确定研究的方向。它表明相平衡系统中有几个独立变量，当独立变量选定了之后，相律还表明其它的变量必为这几个独立变量的函数（但是相律不能告诉我们这些函数的具体形式），以便寻找。这就是相律在相平衡研究中的重要作用。在本章中，要反复地应用相律来讨论各种相平衡关系。

§6.2 杠 杆 规 则

杠杆规则表示多组分系统两相平衡时，两相的数量之比与两相组成、系统组成之间的关系。

组成通常用组分的质量分数或摩尔分数表示。

以一定温度、一定压力下，A，B 二组分系统成 α,β 两相平衡为例推导杠杆规则。

组成以组分 B 的质量分数 w_B表示。整个系统的组成及 α,β 两相的组成分别为 $w_B, w_B(\alpha), w_B(\beta)$；系统的质量及 α、β 两相的质量分别为 m，$m(\alpha)$，$m(\beta)$。因组分 B 在系统中的质量 $m_B=mw_B$ 应等于它在 α,β 两相中的质量 $m_B(\alpha)=m(\alpha)w_B(\alpha)$与 $m_B(\beta)=m(\beta)w_B(\beta)$之和：

$$m w_B = m(\alpha) w_B(\alpha) + m(\beta) w_B(\beta)$$

将

$$m = m(\alpha) + m(\beta) \tag{6.2.1}$$

代入上式：

$$m(\alpha) w_B + m(\beta) w_B = m(\alpha) w_B(\alpha) + m(\beta) w_B(\beta)$$

整理得

$$m(\alpha) \times |w_B - w_B(\alpha)| = m(\beta) \times |w_B(\beta) - w_B| \tag{6.2.2a}$$

或写作

$$\frac{m(\alpha)}{m(\beta)} = \frac{w_B(\beta) - w_B}{w_B - w_B(\alpha)} \tag{6.2.2b}$$

式(6.2.2)即**杠杆规则**。

图 6.2.1 绘出杠杆规则示意图。图中 o,a,b 三点分别为系统组成点和 α,β 两相组成点。以系统点 o 为支点，两个相点 a,b 为力点，在两个力点上分别悬挂质量为 $m(\alpha)$,$m(\beta)$的重物，则成杠杆平衡。

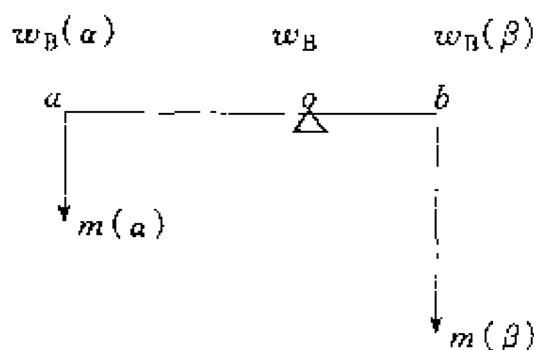


图 6.2.1　杠杆规则示意图

因此，杠杆规则表明，当组成以质量分数表示时，两相的质量反比于系统点到两个相点线段的长度。

联合式(6.2.1)和(6.2.2)即可由系统组成及两相组成求得两相的质量。

杠杆规则还可以表示成

$$\frac{m(\alpha)}{m} = \frac{w_B(\beta) - w_B}{w_B(\beta) - w_B(\alpha)} \tag{6.2.3a}$$

及

$$\frac{m(\beta)}{m} = \frac{w_B - w_B(\alpha)}{w_B(\beta) - w_B(\alpha)} \tag{6.2.3b}$$

如果组成以组分 B 的摩尔分数表示，系统组成及 α,β 两相的组成分别为 x_B,$x_B(\alpha)$,$x_B(\beta)$，系统的物质的量及 α,β 两相的物质的量分别为 n,$n(\alpha)$,

$n(\beta)$。经过同样的推导，有

$$n = n(\alpha) + n(\beta) \tag{6.2.4}$$

$$n(\alpha) \times |x_B - x_B(\alpha)| = n(\beta) \times |x_B(\beta) - x_B| \tag{6.2.5a}$$

$$\frac{n(\alpha)}{n(\beta)} = \frac{x_B(\beta) - x_B}{x_B - x_B(\alpha)} \tag{6.2.5b}$$

因此，杠杆规则表明：当组成以摩尔分数表示时，两相的物质的量反比于系统点到两个相点线段的长度。

同样，还可以得到

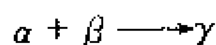
$$\frac{n(\alpha)}{n} = \frac{x_B(\beta) - x_B}{x_B(\beta) - x_B(\alpha)} \tag{6.2.6a}$$

$$\frac{n(\beta)}{n} = \frac{x_B - x_B(\alpha)}{x_B(\beta) - x_B(\alpha)} \tag{6.2.6b}$$

杠杆规则是根据物质守恒原理得出的，所以这一规则具有普遍意义。当组成不同的两种混合物相互混合形成一新的混合物时，此混合物的组成一定介于原两混合物组成之间，且原两混合物的数量之比也符合杠杆规则。

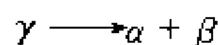
根据相律，A，B二组分系统成 α,β,γ 三相平衡时，系统的自由度数 $F=2-3+2=1$。在压力 p 恒定条件下，三相平衡温度 T 和三个相的组成 $w_B(\alpha)$，$w_B(\beta)$，$w_B(\gamma)$或 $x_B(\alpha)$，$x_B(\beta)$，$x_B(\gamma)$均各为某恒定值。

三相平衡下，当与环境进行热交换时，系统内部就要发生相变化并达到新的相平衡。相变化的方向可以是



$$\alpha + \beta \longrightarrow \gamma$$

或



$$\gamma \longrightarrow \alpha + \beta$$

这时 γ 相的组成一定介于 α 相和 β 相的组成之间，而且 α 相、β 相的质量的变化 $\Delta m(\alpha)$，$\Delta m(\beta)$或物质的量的变化 $\Delta n(\alpha)$，$\Delta n(\beta)$也均符合杠杆规则。以 $\Delta m(\gamma)$，$\Delta n(\gamma)$分别代表 γ 相的质量的变化和物质的量的变化，有

$$\frac{\Delta m(\alpha)}{\Delta m(\beta)} = \frac{w_B(\beta) - w_B(\gamma)}{w_B(\gamma) - w_B(\alpha)} \tag{6.2.7}$$

$$\Delta m(\alpha) + \Delta m(\beta) + \Delta m(\gamma) = 0 \tag{6.2.8}$$

及

$$\frac{\Delta n(\alpha)}{\Delta n(\beta)} = \frac{x_B(\beta) - x_B(\gamma)}{x_B(\gamma) - x_B(\alpha)} \tag{6.2.9}$$

$$\Delta n(\alpha) + \Delta n(\beta) + \Delta n(\gamma) = 0 \tag{6.2.10}$$

例6.2.1 甲苯和苯能形成理想液态混合物。已知在90 ℃两纯液体的饱和蒸气压分别为54.22 kPa和136.12 kPa。求：

(1) 在90 ℃和101.325 kPa下甲苯-苯系统成气-液平衡时两相的组成；

(2) 若由100.0 g甲苯和200.0 g苯构成的系统，求在上述温度压力下，气相和液相的质量各多少。

解： 根据相律，二组分系统两相平衡时的自由度数 $F=2$。在系统的温度、压力均已指定时，系统中两相的组成即不能任意改变而均有固定值，且与系统的组成无关。在下面计算中以A代表甲苯，B代表苯。

(1) 理想液态混合物，A，B均适用拉乌尔定律。以 x_B，y_B 分别代表气、液两相平衡时的液相和气相组成。

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^*(1-x_B)$$

$$p_B = p_B^* x_B$$

$$p = p_A + p_B = p_A^* + (p_B^* - p_A^*) x_B$$

将 $p=101.325$ kPa，$p_A^*=54.22$ kPa，$p_B^*=136.12$ kPa代入上式，得液相组成为

$$x_B = \frac{p-p_A^*}{p_B^*-p_A^*} = \frac{101.325-54.22}{136.12-54.22} = 0.5752$$

气相组成为

$$y_B = p_B/p = p_B^* x_B/p = 136.12\times0.5752/101.325$$
$$=0.7727$$

(2) 由甲苯和苯的质量 $m_A=100.0$ g，$m_B=200.0$ g及摩尔质量 $M_A=92.14\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$，$M_B=78.11\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$，求出系统的物质的量为

$$n = m_A/M_A + m_B/M_B = 100\ \mathrm{g}/92.14\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}} + 200\ \mathrm{g}/78.11\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$$
$$=3.645\ \mathrm{mol}$$

系统的组成为

$$x_{B,0} = n_B/n = (200\ \mathrm{g}/78.11\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}})/3.645\ \mathrm{mol} = 0.7025$$

根据杠杆规则式(6.2.6)可得

$$n(\mathrm{l}) = \frac{y_B - x_{B,0}}{y_B - x_B}n = \frac{0.7727-0.7025}{0.7727-0.5752}\times3.645\ \mathrm{mol}$$
$$=1.296\ \mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{g}) = n - n(\mathrm{l}) = (3.645-1.296)\ \mathrm{mol} = 2.349\ \mathrm{mol}$$

由液相组成求得液相的摩尔质量为

$$M(\mathrm{l}) = x_A M_A + x_B M_B = 84.07\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$$

故液相的质量为

$$m(\mathrm{l}) = n(\mathrm{l})\times M(\mathrm{l}) = (1.296\times84.07)\mathrm{g} = 109.0\ \mathrm{g}$$

气相质量为 $m(\mathrm{g}) = m - m(\mathrm{l}) = 191.0\ \mathrm{g}$

或在求出两相平衡时气、液两相组成 y_B，x_B后，按下式换算出用质量分数表示的气、液两相组成

$$w_B(\mathrm{g}) = \frac{y_B M_B}{y_A M_A + y_B M_B} = 0.7424$$

$$w_B(\mathrm{l}) = \frac{x_B M_B}{x_A M_A + x_B M_B} = 0.5344$$

系统组成 $w_{B,0} = m_B / m = 200.0/300.0 = 0.6667$

于是由式(6.2.3)求得

$$m(\mathrm{l}) = \frac{w_B(\mathrm{g}) - w_{B,0}}{w_B(\mathrm{g}) - w_B(\mathrm{l})} m = \frac{0.7424 - 0.6667}{0.7424 - 0.5344} \times 300.0\ \mathrm{g} = 109.2\ \mathrm{g}$$

§6.3 单组分系统相图

对于单组分系统，根据相律

$$F = C - P + 2 = 3 - P$$

若 $P=1$，则 $F=2$。即单组分单相系统有两个自由度，称为双变量系统。温度和压力是两个独立变量，可以在一定范围内同时任意选定。若以 p 和 T 为坐标作图，在 $p-T$ 图上可用面来表示这类系统。

若 $P=2$，则 $F=1$。即单组分两相平衡系统只有一个自由度，称为单变量系统。温度和压力两个变量中只有一个是独立的。不能任意选定一个温度，同时又任意选定一个压力，而仍旧保持两相平衡。在一定温度下，只有一个确定的平衡压力，反之亦然；也就是说，平衡压力和平衡温度之间有一定的依赖关系。因此，在 $p-T$ 图上可用线来表示这类系统。

若 $P=3$，则 $F=0$。即单组分三相平衡系统的自由度数为零，称为无变量系统。温度和压力两个量的数值都是一定的，不能作任何选择。在 $p-T$ 图上可用点来表示这类系统。这个点就称为三相点。

因为自由度数最小为零，故单组分系统不可能有四个相平衡共存。

单组分系统最大的自由度数是2，所以单组分系统的相平衡关系通常用 $P-T$ 图来描述，这就是相图。以中常压力下水的相图为例加以说明。

1. 水的相平衡实验数据

水在中常压力下，可以呈气（水蒸气）、液（水）、固（冰）三种不同相态存在。

按相律可以有下列几种相平衡状态：

双变量系统	单变量系统	无变量系统
冰	冰⇌水	冰⇌水蒸气⇌水
水	冰⇌水蒸气	
水蒸气	水⇌水蒸气	

如上所述，在单变量系统中，温度和压力间有一定的依赖关系，因此，应该有三种函数关系分别代表上述三种两相平衡：$p=f(T)$，$p=\phi(T)$和 $p=\psi(T)$。这三个函数关系即第三章讲的克拉佩龙方程式。通过实验测出这三种两相平衡的温度和压力的数据，如表 6.3.1 所示。若将它们画在 $p-T$ 图上，则可得到三条曲线。

表 6.3.1 水的相平衡数据

t/℃	系统的饱和蒸气压 p/kPa		平衡压力 p/kPa
	水⇌水蒸气	冰⇌水蒸气	冰⇌水
−20	0.126	0.103	193.5×10^3
−15	0.191	0.165	156.0×10^3
−10	0.287	0.260	110.4×10^3
−5	0.422	0.414	59.8×10^3
0.01	0.610	0.610	0.610
20	2.338		
40	7.376		
60	19.916		
80	47.343		
100	101.325		
150	476.02		
200	1554.4		
250	3975.4		
300	8590.3		
350	16532		
374	22060		

从表 6.3.1 的实验数据可以看出：① 水与水蒸气平衡，蒸气压力随温度升高而增大；② 冰与水蒸气平衡，蒸气压力随温度升高而增大；③ 冰与水平衡，压力增加，冰的熔点降低；④ 在 0.01℃ 和 610 Pa 下，冰、水和水蒸气同时共存，呈三相平衡状态。

2. 水的相图

根据表 6.3.1 的数据可画出水的相图。图 6.3.1 是水的相图的示意图。

根据表 6.3.1 中 0.01℃ 至 374℃ 间各温度下水的饱和蒸气压数据，画出 OC 线，称为水的饱和蒸气压曲线或蒸发曲线，这条线表示水和水蒸气的平衡。我们知道，若在恒温下对此两相平衡系统加压，或在恒压下令其降温，都可使水蒸气凝结为水；反之，恒温下减压或恒压下升温，则可使水蒸发为水蒸气。故 OC 线以上的区域为水的相区，OC 线以下的区域为水蒸气的相区。OC 线的上端止于临界点 C。因为在临界点时水与水蒸气不可区分。

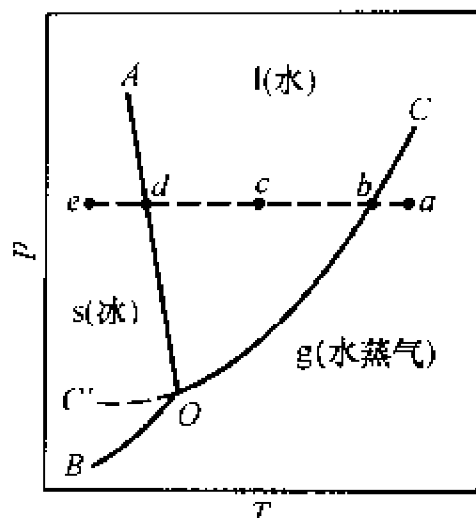


图 6.3.1 水的相图(示意图)

根据表 6.3.1 中不同温度下冰的饱和蒸气压数据，画出 OB 线，称为冰的饱和蒸气压曲线或升华曲线，这条线表示冰和水蒸气的平衡。同理可知，OB 线以上的区域为冰的相区，OB 线以下的区域为水蒸气相区。

根据表 6.3.1 中不同压力下水和冰平衡共存的温度数据，画出 OA 线，称为冰的熔点曲线，这条线表示冰和水的平衡。从图中可以看出，OA 线的斜率为负值，说明压力增大，冰的熔点降低。这是因为当冰熔化成水时，体积缩小，按照勒·夏特列(Le Chatelier)平衡移动原理，增加压力，有利于体积减小的过程进行，即有利于熔化，因而冰的熔点降低。这也可以由克拉佩龙方程看出。冰、水平衡时，升高温度，冰熔化成水，降低温度，水凝固成冰，故 OA 线左侧是冰，右侧是水。

图中 OA，OB，OC 三条线将图面分成三个区域，这是三个不同的单相区。每个单相区表示一个双变量系统，温度和压力可以同时在一定范围内独立改变而无新相出现。

三条两相平衡线表示三个单变量系统。这类系统的温度和压力中只有一个是能独立改变的。例如，水和水蒸气两相平衡系统，可用图 6.3.1 中 OC 线上任一点来表示。指定了两相平衡的温度，两相平衡的压力即确定了。若降低系统的温度，并使其仍然保持两相平衡，则水蒸气压力必然沿 OC 线向下移动。温度降至 0.01℃，系统的状态点到达 O 点，应有冰出现。但是我们常常可以使水冷到0.01℃以下而仍无冰产生，这就是水的过冷现象。这种状态下的水称为**过冷水**。

根据表 6.3.1 中 −20℃ 至 0.01℃ 间各温度下过冷水的饱和蒸气压数据，画出 OC'线，这条线表示过冷水的饱和蒸气压曲线。过冷水的饱和蒸气压曲线和前面讲的水的饱和蒸气压曲线实际上是一条曲线。OC'线落在冰的相区，说明在相应的温度、压力下冰是稳定的。从同样温度下过冷水的饱和蒸汽压大于冰

的饱和蒸气压，可知过冷水的化学势大于冰的化学势，故过冷水能自发地转变成冰。过冷水与其饱和蒸气的平衡不是稳定平衡，但它又可以在一定时间内存在，故称之为**亚稳平衡**，并将 OC' 线以虚线表示。

O 点表示系统内冰、水、水蒸气三相平衡，是个无变量系统。系统的温度、压力(0.01℃，0.610 kPa)均不能改变。我们称 O 点为**三相点**。水的三相点和通常所说的冰点(0 ℃)是不同的。水的三相点是水在它自己的蒸气压力下的凝固点，冰点则是在 101.325 kPa 压力下被空气饱和了的水的凝固点。由于空气的溶解，使凝固点降低 0.0023 ℃，由于压力从 0.610 kPa 增加到 101.325 kPa，又使凝固点降低 0.0075 ℃。这两种效应的总结果使得水的三相点比冰点高 0.0098 ℃。国际上规定，将水的三相点定为 273.16 K(即 0.01 ℃)。

应用相图可以说明系统在外界条件改变时发生相变化的情况。例如，在一个带活塞的气缸内盛有 120 ℃，101.325 kPa 的水蒸气，此系统的状态相当于图中的 a 点。在相图中这种表示整个系统状态的点称为**系统点**。在恒定 101.325 kPa 压力下，将系统冷却，最后达到 −10 ℃，即图中的 e 点。在冷却过程中，系统点将沿 ae 线移动。由于压力恒定，ae 线为水平线。由图可知，当缓慢冷却至水的正常沸点 100 ℃，系统点到达 b 点时，水蒸气开始凝结。此时两相平衡，因压力已固定，故温度保持不变，直到水蒸气全部凝结成水。继续冷却，系统点进入水的相区，如到达 c 点时，表示为水。冷却到达 d 点时，温度为 0.0025 ℃，水开始凝固，在凝固过程中，系统的温度不变，直到水全部凝固成冰。再冷却，系统点进入冰的相区，最后到达 −10 ℃ 的 e 点。

3. 相图的说明

为了解释由实验得出的单组分系统的相图，了解上述系统在恒压下冷却过程的相变化，可参考图 6.3.2。此图是在某一恒定压力下，以固、液、气相的化学势对温度作图的示意图。

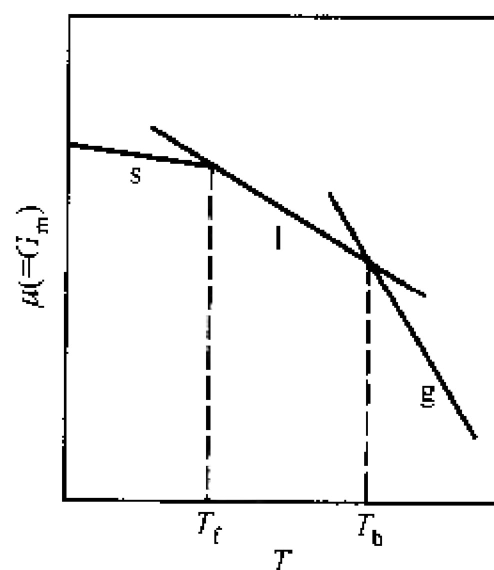


图 6.3.2 恒压下，固、液、气相的化学势与温度关系的示意图

图中的三条线分别表示固、液、气相的化学势与温度的关系。从公式(3.10.7) $(\partial\mu/\partial T)_p=(\partial G_m/\partial T)_p=-S_m$ 可知，各线的斜率与物质的摩尔熵有关。摩尔熵均为正值，故三条线的斜率均为负值，因 $S_m(g)>S_m(l)>S_m(s)$，故气相线较液相线陡，液相线又较固相线为陡。实际上因熵随温度而增大，图中的三条线均应是向下弯的曲线，为简化起见，将其画成直线。

根据判据可知，恒温恒压下化学势最低的相为稳定相；两相或更多相的化学势相等时，各相平衡共存。由图 6.3.2 可知，在沸点 T_b 时，气、液两相平衡共存；在凝固点 T_f 时，液、固两相平衡共存。温度高于 T_b，气相为稳定相。温度低于 T_f，固相为稳定相。温度在 T_f 与 T_b 之间，液相为稳定相。

冰在熔化过程中体积缩小，故水的相图中熔点曲线斜率为负。但对大多数物质来说，熔化过程中体积增大，故相图中熔点曲线的斜率为正，如图 6.3.3 所示。二氧化碳就是这样的例子。

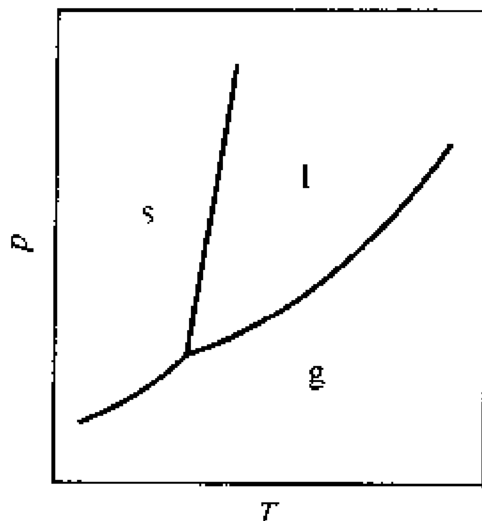


图 6.3.3 单组分系统相图

对于在不同的温度和压力下可以有一种以上不同晶型的物质来说，相图要复杂一些。硫在常温常压下有两种晶型：单斜硫和正交硫。因此，硫的相图中共有四个单相区，六条两相线，四个三相点（其中一个是亚稳的）。对水来说，除了我们常见的普通冰（冰Ⅰ）以外，在极高压力下尚有几种其它晶型的冰（冰Ⅱ，冰Ⅲ，冰Ⅴ，冰Ⅵ，冰Ⅶ…）[①]。与普通的冰相反，这些冰的密度都比水的密度大，其中冰Ⅲ，冰Ⅴ，冰Ⅵ，冰Ⅶ可熔化成水，因此其熔点曲线的斜率为正值。硫的相图示意图见习题 6.3。

§6.4 二组分理想液态混合物的气－液平衡相图

对气－液平衡系统，温度、压力是两个重要的影响因素。二组分系统，$C=2$，根据相律 $F=4-P$。

当 $P=1$ 时系统的相数最少，因而自由度数最大，$F=3$。这三个独立变量即 T，p 及该相的组成 x（或 y）。因此，要完整地描述两组分系统的相平衡关系，须用以这三个变量为坐标的立体相图。

气－液两相平衡时 $P=2$，$F=2$，在 T，p，液相组成 x，气相组成 y 这四个变量中，只有两个是独立变量。气－液平衡相图最重要的应用是精馏。也就是在某恒定压力下，根据气、液两相组成的不同，将混合物在不同温度下经多次部分气化和部分冷凝，使之分离成纯组分。

所以对二组分气－液平衡，常是在恒定压力下研究 T，x，y 之间的关系，其图形称为温度－组成图，或在恒定温度下研究 p，x，y 之间的关系，其图形称为

① 冰Ⅳ是一种不稳定变体。

压力－组成图。在这两种情况下，因已固定了一个变量，相律的形式为 $F = C - P + 1$，现 $C = 2$，$P = 2$，故 $F = 1$。这说明在恒定压力下的温度－组成图中和在恒定温度下的压力－组成图中，气－液两相平衡时，只要在 T, x, y 或 p, x, y 三个变量中确定了一个，另两个变量的值即不能任意改变。

二组分系统气－液平衡相图，按两液体组分 A，B 之间相互溶解度的不同，区分为：液态完全互溶、液态部分互溶及液态完全不互溶三类。液态完全互溶系统又分为理想液态混合物和真实液态混合物。

理想液态混合物，因各组分在全部组成范围内遵循拉乌尔定律，故可以在已知各纯液体的饱和蒸气压与温度的关系后，对气－液两相平衡的 T, p, x, y 进行运算。例 6.2.1 已经给出了已知 T, p 求 x, y 的例子。

理想液态混合物的气－液平衡相图是气－液平衡相图中最有规律的、最重要的相图，是讨论其它气－液平衡相图的基础。

1. 压力－组成图

设组分 A 和组分 B 形成理想液态混合物。在一定温度 T 下气－液两相平衡时，根据拉乌尔定律

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^*(1 - x_B) \tag{6.4.1}$$

$$p_B = p_B^* x_B \tag{6.4.2}$$

式中 p_A 和 p_B 分别为与液相成平衡的蒸气相中 A 和 B 的分压；p_A^* 和 p_B^* 分别为温度 T 时，纯 A 和纯 B 的饱和蒸气压；x_A 和 x_B 分别为液相中 A 和 B 的摩尔分数。与液相成平衡的蒸气总压 p 为 A，B 的蒸气分压之和，即

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = p_A^*(1 - x_B) + p_B^* x_B \\ &= p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B \end{aligned} \tag{6.4.3}$$

式(6.4.1)和式(6.4.2)及式(6.4.3)表明 $p_A - x_B$，$p_B - x_B$ 和 $p - x_B$ 均成直线关系，这是理想液态混合物的特点。

以甲苯(A)－苯(B)系统为例。将 100℃ 时 $p_A^* = 74.17$ kPa，$p_B^* = 180.1$ kPa 代入上三式，作蒸气压－液相组成图，即可得到图 6.4.1 中的三条直线。

由图可知，理想液态混合物的蒸气总压总是介于两纯液体的饱和蒸气压之间，即

$$p_A^* < p < p_B^*$$

$p - x$ 线表示系统的压力(即蒸气总压)与其液相组成之间的关系，称为**液相线**。从液相线上可以找出指定组成液相的蒸气总压，或指定蒸气总压下的液相组成。

根据在温度恒定下两相平衡时的自由度数$F=2-2+1=1$,若我们选液相组成为独立变量,那么不仅系统的压力为液相组成的函数,而且气相组成也应为液相组成的函数。

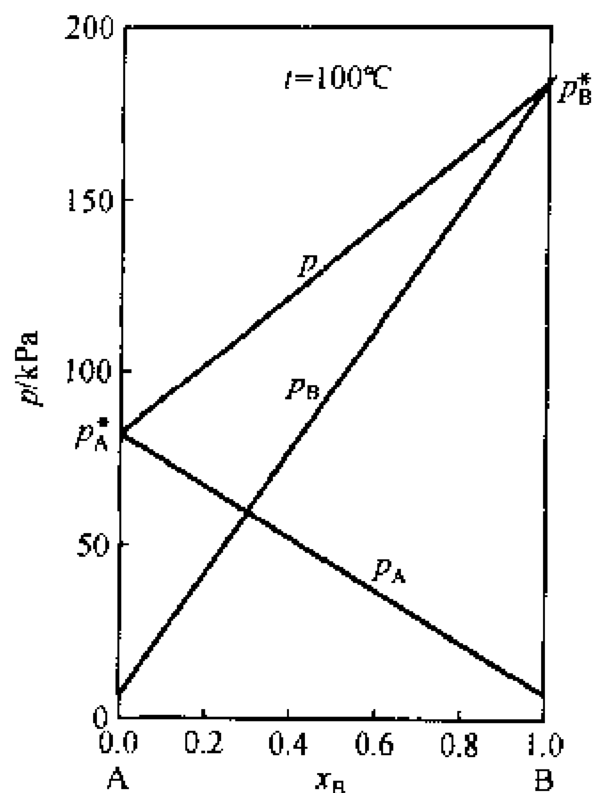


图 6.4.1 理想液态混合物甲苯(A)-苯(B)系统的蒸气压与液相组成的关系

以y_A和y_B表示蒸气相中A和B的摩尔分数,若蒸气为理想气体混合物,根据道尔顿分压定律有

$$y_A=p_A/p=p_A^*x_A/p=p_A^*(1-x_B)/p \tag{6.4.4a}$$

$$y_B=p_B/p=p_B^*x_B/p \tag{6.4.4b}$$

将p用式(6.4.3)代入,则两式即表明了气相组成和液相组成的依赖关系。

对本系统,因$p_A^*<p<p_B^*$,即$p_A^*/p<1$,$p_B^*/p>1$,故

$$y_A<x_A$$
$$y_B>x_B$$

这说明,饱和蒸气压不同的两种液体形成理想液态混合物成气-液平衡时,两相的组成并不相同,易挥发组分在气相中的相对含量大于它在液相中的相对含量。

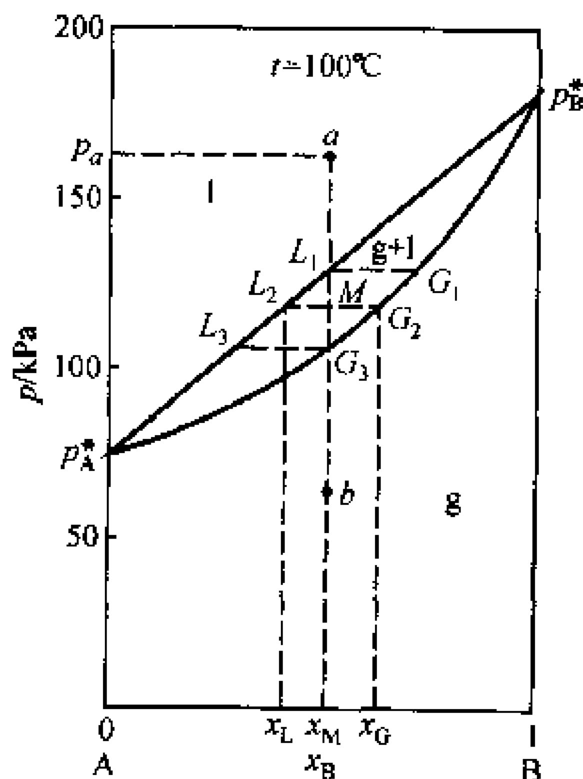


图 6.4.2 理想液态混合物甲苯(A)-苯(B)系统的压力-组成图

我们把**气相线**即表示液相蒸气总压与蒸气组成关系的$p-y$线,与液相线画在同一张图上,就得到压力-组成图,如图6.4.2所示。

图中左上方的直线是液相线,右下方的曲线是气相线。因同一压力下,$y_B>x_B$,故气相组成要比液相组成靠近纯B。液相线以上的区域是液相区,气相线以下的区域是气相区,液相线与气相线之间的区域是气-液两相平衡共存区。由温度恒定下,$F=C-P+1$可知,在单相区内有两个自由度,压力和组成可以在一定范围内独立改变,也就是说,欲描述一个单相系统,需同时指定系统的压力和组成。在气-液平衡两相区只有一个自由度,压力和

气相组成、液相组成之间都有着依赖关系，如果指定了压力，平衡时的气相组成和液相组成也就随之而定了。

应用相图可以了解指定系统在外界条件改变时的相变化情况。例如，我们讨论 A,B 两组分液态混合物恒温减压过程的变化。在一带活塞的导热气缸中盛有总组成为 $x_B(M)$（为简化起见写作 x_M）的 A,B 二组分系统，将气缸置于 100 ℃恒温槽中保持系统恒温。起始时系统压力为 p_a，系统的状态点相当于图 6.4.2 中液相区内的 a 点。当压力缓慢降低时，系统点沿恒组成线垂直向下移动，在到达 L_1 点之前一直是单一的液相。到达 L_1 点后，液相开始蒸发，最初形成的蒸气相的状态为图中的 G_1 点所示，系统进入气－液平衡两相区。在两相区内，随着压力继续降低，液相不断蒸发为蒸气，液相状态沿液相线向左下方移动，与之成平衡的气相状态则相应地沿气相线向左下方移动。当系统点为 M 点时，两相平衡的液相状态点为 L_2 点，气相状态点为 G_2 点，L_2 点和 G_2 点都称为**相点**。两个平衡相点的连结线称为**结线**，例如 L_2G_2 线。由图可知，当系统点由 L_1 点移到 M 点时，液相点由 L_1 点沿液相线变到 L_2 点，同时气相点则由 G_1 点沿气相线变到 G_2 点。当压力继续降低，系统点到达 G_3 点时，液相全部蒸发为蒸气，最后消失的一滴液相的状态点为图中的 L_3 点。此后系统进入气相区，自 G_3 至 b 点的过程为气相减压过程。

应当指出，当系统点由 L_1 点变化到 G_3 点的整个过程中，系统内部始终是气、液两相共存，但平衡两相的组成和两相的相对数量均随压力而改变。平衡时两相相对数量的计算，可依据杠杆规则。

如在结线 L_2G_2 上，系统点 M，液相点 L_2，气相点 G_2 三者所对应的组成分别为 x_M，x_L，x_G①，根据杠杆规则式(6.2.5a)，液相的物质的量 n_L 和气相的物质的量 n_G 之间的关系为

$$n_L \times (x_M - x_L) = n_G \times (x_G - x_M)$$

由图 6.4.2 可以看出，在气－液共存区内，系统点由 L_1（液相点）逐渐减压气化到 G_3（气相点）的过程中，各不同压力的结线上，按杠杆规则比例于气相量的线段长度由 0 增大到 L_3G_3，比例于液相量的线段长度则由 L_1G_1 减小到 0。这表明随着压力的不断降低，系统点离开 L_1 点，产生气相而进入两相区后，气相量不断增多，液相量不断减少，直到液相消失，全部都是气相，系统点离开两相区而到达 G_3 点。

2. 温度－组成图

在恒定压力下表示二组分系统气－液平衡时的温度与组成关系的相图，叫

① x_L，x_G 分别为液相 L 的组成 $x_B(L)$ 和气相 G 的组成 $x_B(G)$ 的简略写法。

作温度－组成图。

对理想液态混合物来说，若已知两个纯液体在不同温度下蒸气压的数据，则可通过计算得出其温度－组成图。以甲苯－苯系统为例加以说明。

已知 101.325 kPa 下，纯甲苯和纯苯的沸点分别为 110.6 ℃和 80.11 ℃。将这两个值画在图 6.4.3 上，即 t_A 和 t_B 两点，甲苯－苯液态混合物的沸腾温度应介于两纯组分的沸点之间。如有 80.11 ℃和 110.6 ℃之间两纯液体蒸气压的数据，就可以按照例 6.2.1 中(1)的方法逐个计算不同温度下气－液平衡时两相的组成，然后将不同温度下的气相点和液相点画在图 6.4.3 上，连接各液相点构成液相线，连接各气相点构成气相线。气相线在液相线的右上方。这是因为易挥发组分苯在气相中的相对含量大于它在液相中的相对含量。两条线相交于 t_A，t_B 两点。液相线以下的区域为液相区，气相线以上的区域为气相区。液相线与气相线之间的区域为气－液两相平衡共存区。

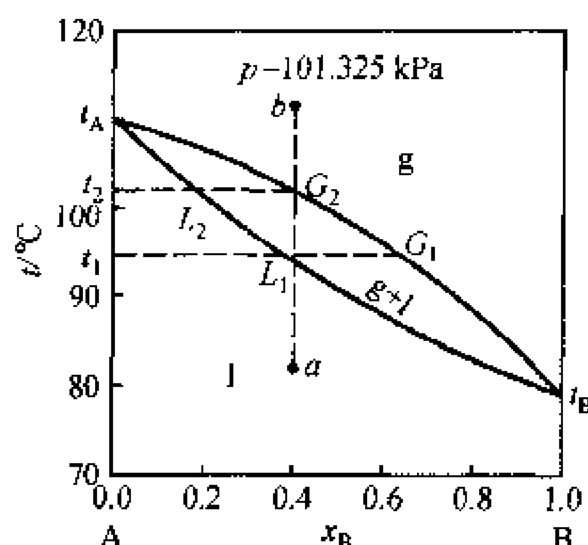


图 6.4.3　理想液态混合物甲苯(A)－苯(B)系统的温度－组成图

若将状态为 a 的液态混合物恒压升温，达到液相线上的 L_1 点(对应温度为 t_1)时，液相开始起泡沸腾，t_1 称为该液相的**泡点**。液相线表示了液相组成与泡点的关系，所以也叫**泡点线**。若将状态为 b 的蒸气恒压降温，到达气相线上的 G_2 点(对应温度为 t_2)时，气相开始凝结出露珠似的液滴，t_2 称为该气相的**露点**。气相线表示了气相组成与露点的关系，所以也叫**露点线**。液相 a 加热到泡点 t_1 产生的气泡的状态点为 G_1 点，气相 b 冷却至露点 t_2 析出的液滴的状态点为 L_2 点。

自行分析一下，将状态为图 6.4.3 中 a 点的系统在恒压下逐渐加热到 b 点时的变化。

§6.5　二组分真实液态混合物的气－液平衡相图

可以认为是理想液态混合物的系统是极少的，绝大多数二组分完全互溶液态混合物是非理想的，称为真实液态混合物。两者的差别在于，在一定温度下，理想混合物在全部组成范围内每一组分的蒸气分压均遵循拉乌尔定律，因而蒸气总压与组成(摩尔分数)成直线关系；真实混合物除了组分的摩尔分数接近于 1 的极小范围内该组分的蒸气分压近似地遵循拉乌尔定律外，其它组成液相中组分的

蒸气分压均对该定律产生明显的偏差,因而蒸气总压与组成并不成直线关系。

若组分的蒸气压大于按拉乌尔定律计算的值,则称为**正偏差**,反之,则称为**负偏差**。通常真实液态混合物中两种组分或均为正偏差,或均为负偏差。但在某些情况下也可能一个(或两个)组分在某一组成范围内为正偏差,而在另一范围内为负偏差。

1. 蒸气压-液相组成图

根据蒸气总压对理想情况下的偏差程度,真实液态混合物可以分成四种类型。

具有**一般正偏差**的系统:蒸气总压对理想情况为正偏差,但在全部组成范围内,混合物的蒸气总压均介于两个纯组分的饱和蒸气压之间。这类例子如苯-丙酮系统,见图6.5.1。图中下面两条虚线为按拉乌尔定律计算的两个组分的蒸气分压值,最上面一条虚线为按拉乌尔定律计算的蒸气总压值;图中三条实线各为相应的实验值(下面三图中的虚线、实线意义与此相同)。

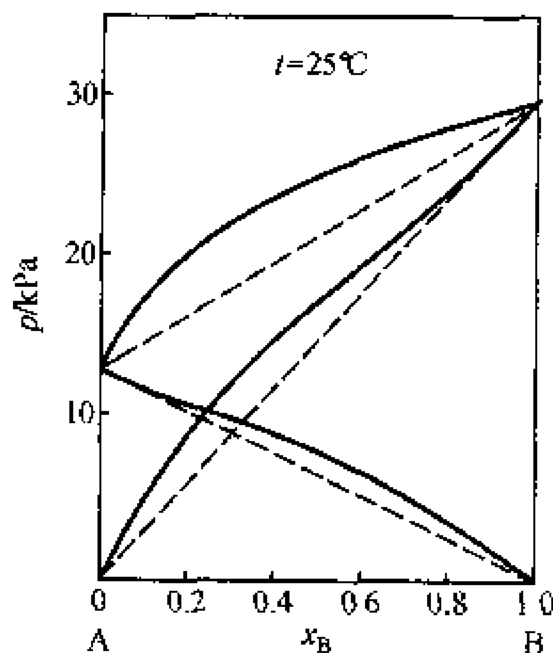


图6.5.1 苯(A)-丙酮(B)系统的蒸气压与液相组成的关系(一般正偏差)

具有**一般负偏差**的系统:蒸气总压对理想情况为负偏差,但在全部组成范围内,混合物的蒸气总压均介于两个纯组分的饱和蒸气压之间。这类例子如氯仿-乙醚系统,见图6.5.2。

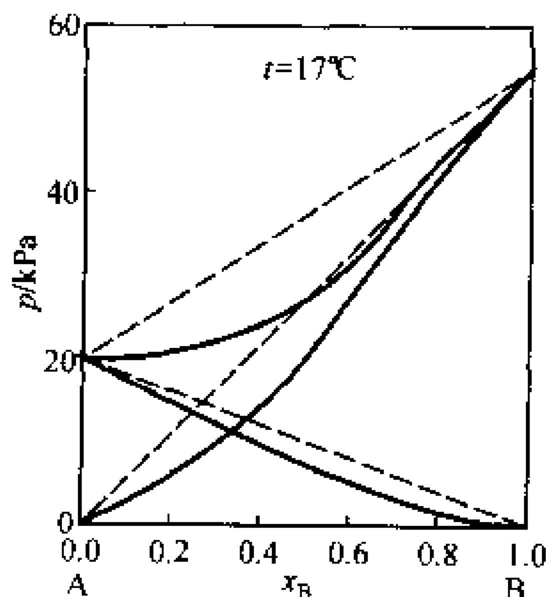


图6.5.2 氯仿(A)-乙醚(B)系统的蒸气压与液相组成的关系(一般负偏差)

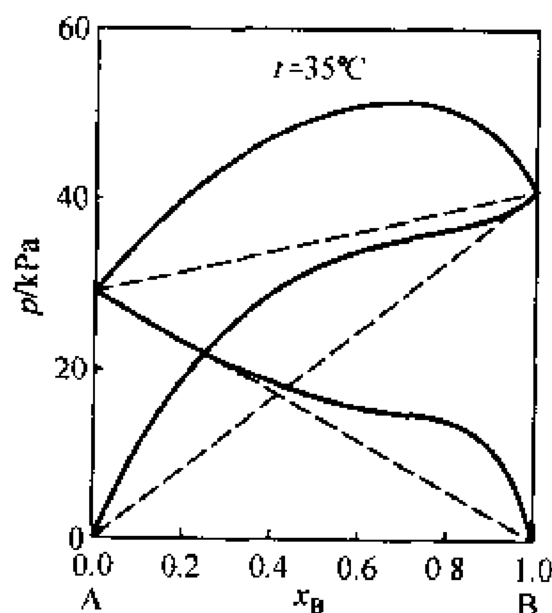


图6.5.3 甲醇(A)-氯仿(B)系统的蒸气压与液相组成的关系(最大正偏差)

具有**最大正偏差**的系统：蒸气总压对理想情况为正偏差，但在某一组成范围内，混合物的蒸气总压比易挥发组分的饱和蒸气压还大，因而蒸气总压出现最大值。这类例子如甲醇－氯仿系统，见图 6.5.3。

具有**最大负偏差**的系统：蒸气总压对理想情况为负偏差，但在某一组成范围内，混合物的蒸气总压比不易挥发组分的饱和蒸气压还小，因而蒸气总压出现最小值。这类例子如氯仿－丙酮系统，见图 6.5.4。

根据分子运动论，液体分子要有足够的动能，使它能克服液体分子间相互吸引的势能，才会逸出液体表面而变成蒸气。这种分子占总分子数的分数决定了蒸气压的大小。因此，若两种不同组分分子间的吸引力小于各纯组分分子间的吸引力，形成液态混合物后，分子就容易逸出液面而产生正偏差。若纯组分有缔合作用，在形成混合物时发生解离，则因分子数增多而产生正偏差。具有正偏差系统的两纯液体在形成液态混合物时，常有吸热现象（$\Delta_{mix}H>0$）及体积增大（$\Delta_{mix}V>0$）。

若两种不同组分分子间的吸引力大于各纯组分分子间的吸引力，形成液态混合物后，就产生负偏差。若形成混合物后，两种不同组分分子间能结合成缔合物，则因分子数减少而产生负偏差。具有负偏差系统的两纯液体在形成液态混合物时，常有放热现象（$\Delta_{mix}H<0$）及体积缩小（$\Delta_{mix}V<0$）。氯仿和丙酮分子间藉氢键形成

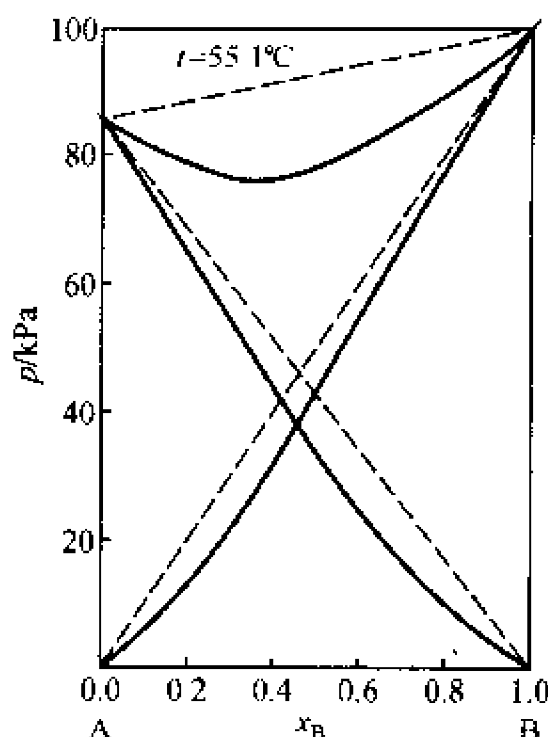
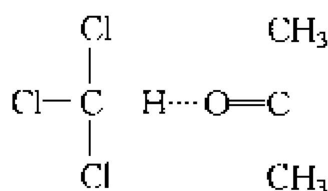


图 6.5.4　氯仿（A）－丙酮（B）系统的蒸气压与液相组成的关系（最大负偏差）



就是产生负偏差的例子。

2. 压力－组成图

在一定温度下的压力－组成图，由液相线和气相线将相图分成液相区、气相区和气－液平衡两相区。液相线即液态混合物的蒸气总压曲线。真实系统的液相线和气相线均由实验测定获得。

一般正偏差和一般负偏差系统的压力－组成图与理想系统的（图 6.4.2）相似。主要的差别是液相线不是直线，而是略向上凸和下凹的曲线。

甲醇－氯仿系统具有最大正偏差，其压力－组成图如图 6.5.5 所示。此类系统的气相线也具有最高点，此点也就是液相线的最高点，液相线和气相线在最

高点处相切。最高点将气－液两相区分成左、右两部分。甲醇－氯仿系统中甲醇是不易挥发的，氯仿是易挥发的。在最高点左侧，易挥发组分在气相中的含量（指相对含量，下同）大于它在液相中的含量；在右侧，易挥发组分在气相中的含量却小于它在液相中的含量。

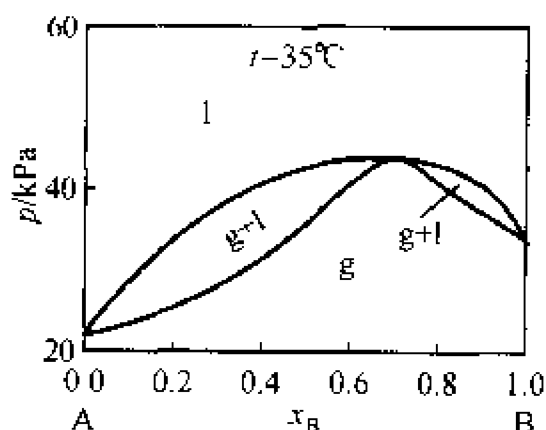


图 6.5.5 甲醇(A)－氯仿(B)系统的压力－组成图(具有最大正偏差)

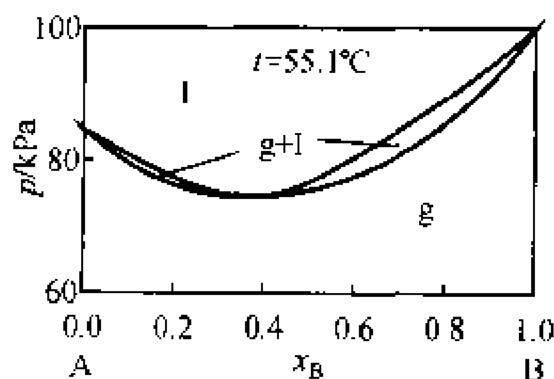


图 6.5.6 氯仿(A)－丙酮(B)系统的压力－组成图(具有最大负偏差)

氯仿－丙酮系统具有最大负偏差，其压力－组成图如图 6.5.6 所示。这类系统液相线和气相线在最低点处相切。氯仿－丙酮系统中氯仿是不易挥发的，丙酮是易挥发的。最低点右侧，两相平衡时易挥发组分在气相中的含量大于它在液相中的含量；在左侧，易挥发组分在气相中的含量却小于它在液相中的含量。

以上两类系统的这些现象可以用**柯诺瓦洛夫－吉布斯(Konovalov-Gibbs)定律**说明："假如在液态混合物中增加某组分后，蒸气总压增加(或在一定压力下液体的沸点下降)，则该组分在气相中的含量大于它在平衡液相中的含量。""在压力－组成图(或温度－组成图)中的最高点或最低点上，液相和气相的组成相同。"这是柯诺瓦洛夫在大量实验的基础上总结出来的，并且，吉布斯也从理论上证明得出，故称柯诺瓦洛夫－吉布斯定律。

3. 温度－组成图

在恒定压力下，实验测定一系列不同组成液体的沸腾温度及平衡时气、液两相的组成，即可作出该压力下的温度－组成图。

一般正偏差和一般负偏差系统的温度－组成图与理想系统的(图 6.4.3)类似。

甲醇－氯仿系统和氯仿－丙酮系统的温度－组成图分别见图 6.5.7 和图 6.5.8。

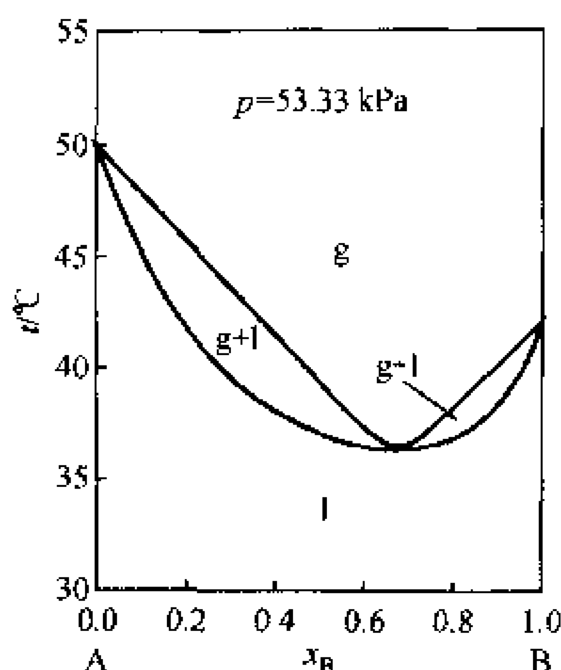


图 6.5.7 甲醇(A)-氯仿(B)系统的温度-组成图(具有最大正偏差)

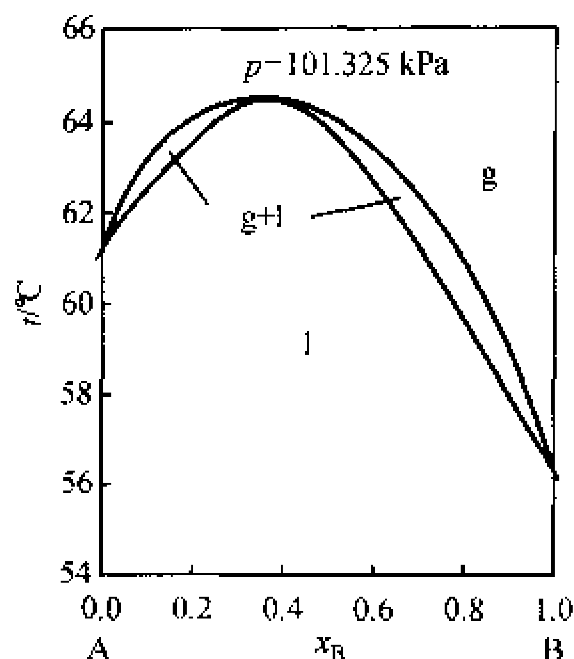


图 6.5.8 氯仿(A)-丙酮(B)系统的温度-组成图(具有最大负偏差)

最大正偏差系统的温度-组成图上出现最低点，在此点气相线和液相线相切。由于对应于此点组成的液相在该指定压力下沸腾时产生的气相与液相组成相同，故沸腾时温度恒定，且这一温度又是液态混合物沸腾的最低温度，故称之为**最低恒沸点**，该组成的混合物称为**恒沸混合物**。与此类似，最大负偏差系统的温度-组成图上出现最高点，该点所对应的温度称为**最高恒沸点**，具有该点组成的混合物亦称为恒沸混合物。

恒沸混合物的组成取决于压力，压力一定，恒沸混合物的组成一定，压力改变，恒沸混合物的组成改变，甚至恒沸点可以消失。这证明恒沸混合物不是一种化合物。

4. 小结

将二组分完全互溶系统的各种类型气-液平衡相图示意地绘于图 6.5.9，以资比较。图中第Ⅰ行为理想系统，第Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ及Ⅴ行分别为具有一般正偏差、一般负偏差、最大正偏差及最大负偏差的真实系统。左边一列为压力-组成图，中间一列为温度-组成图，右边一列为温度恒定下的气相组成-液相组成图。后一种图的纵坐标为气相组成 y_B，横坐标为液相组成 x_B，均从 0 到 1。图中左下至右上的对角线上的点表示气相和液相具有相同的组成。如果 $y-x$ 线位于对角线上方，表示组分 B 在气相中的含量大于它在液相中的含量，如果 $y-x$ 线位于对角线下方，表明组分 B 在气相中的含量小于它在液相中的含量。最大正偏差和最大负偏差系统的最高点和最低点，因气相组成与液相组成相同而位于对角线上，致使这两类系统的 $y-x$ 线一部分位于对角线上方，一部分位于对角

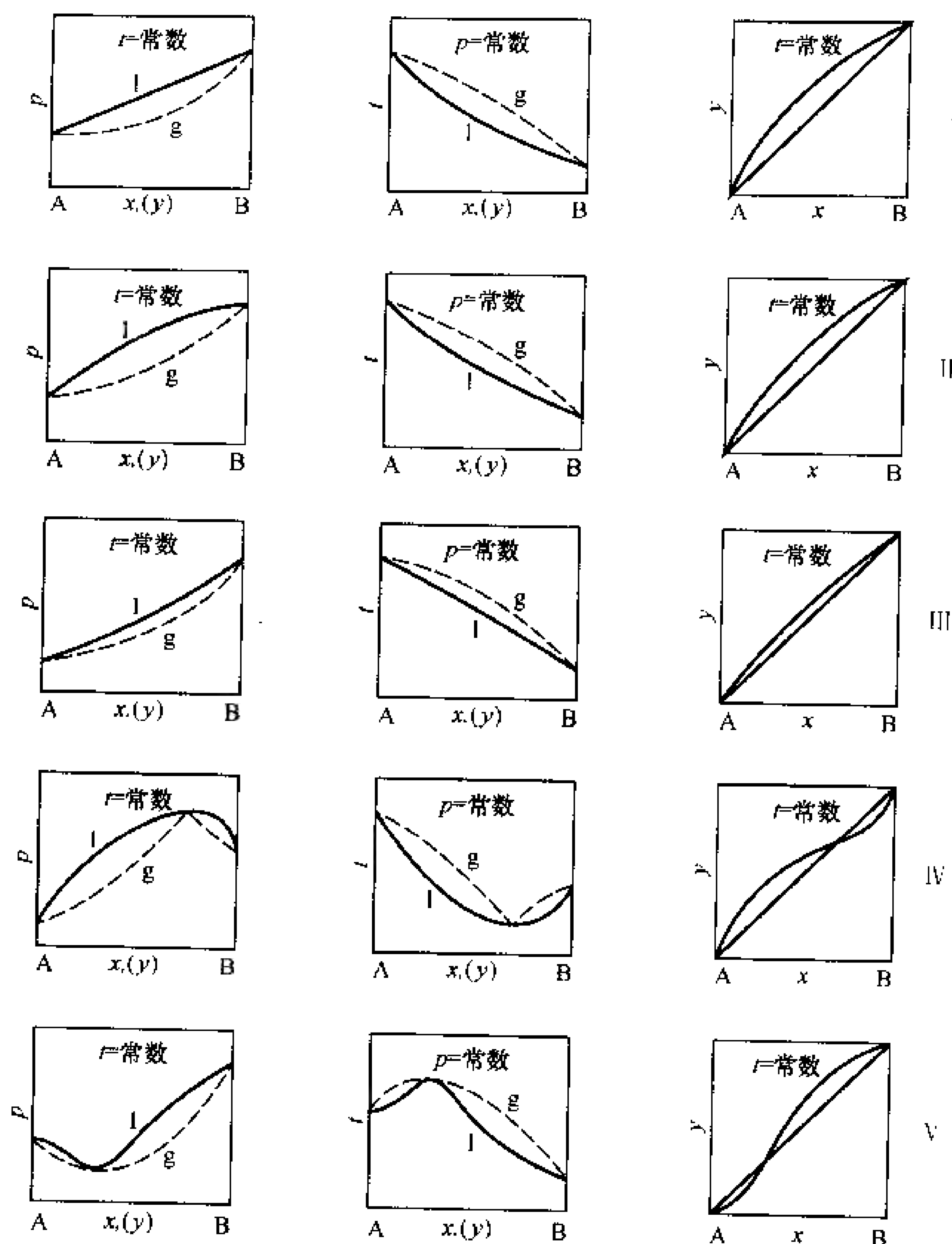


图 6.5.9 二组分完全互溶系统各种类型的 $p-x$ 图、$t-x$ 图、$y-x$ 图

线下方。

* §6.6 精馏原理

将液态混合物同时经多次部分气化和部分冷凝而使之分离的操作称为

精馏。

精馏多在恒压下进行，我们以混合物的泡点介于两纯组分沸点之间的某A－B系统为例，其温度－组成图如图 6.6.1 所示。

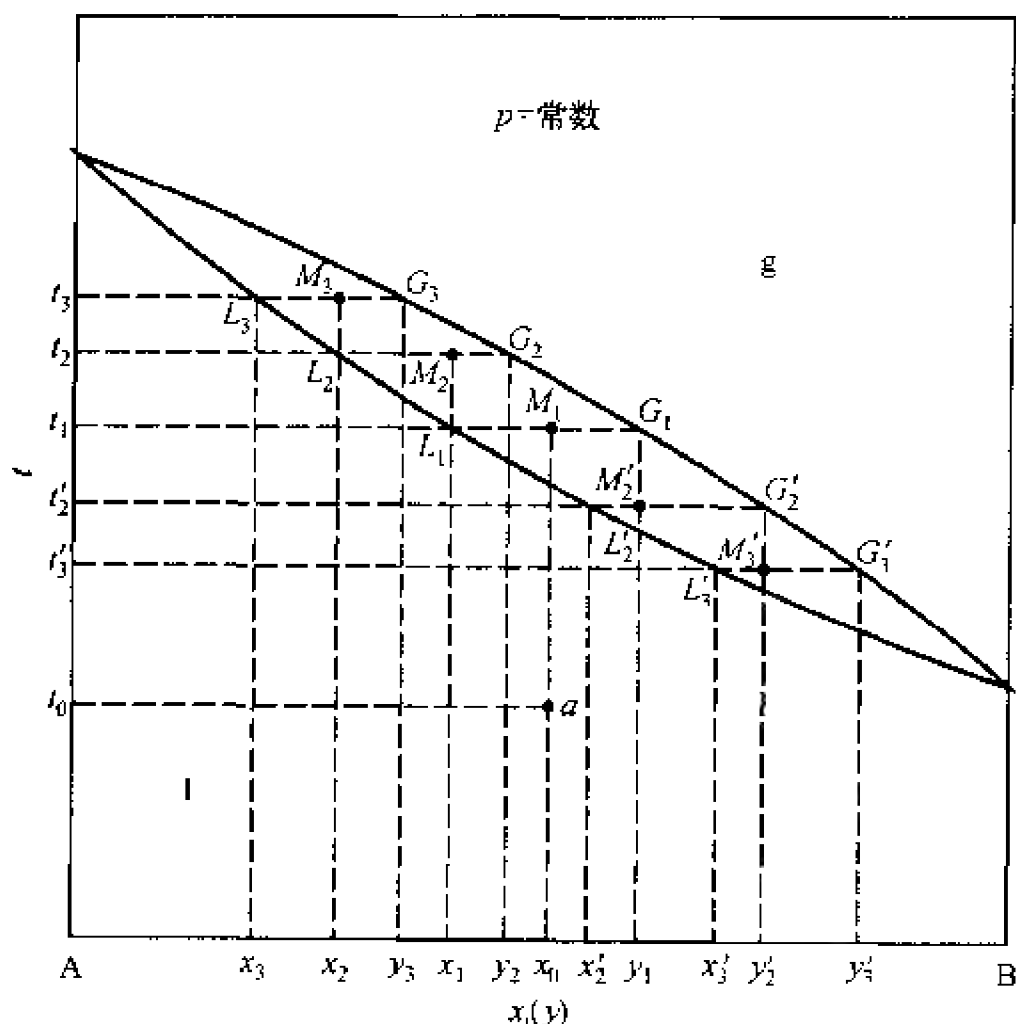


图 6.6.1 说明精馏原理的二组分系统的温度－组成图

设液态混合物的原始组成为 x_0，温度为 t_0，相当于图中的 a 点。在恒压下，将系统的温度升到 t_1 时，系统点为 M_1 点，混合物部分汽化，平衡时气、液两相的相点分别为 G_1 和 L_1，其组成分别为 y_1 和 x_1。分开气、液两相后，将液相 L_1 加热到 t_2 至 M_2 点，液体又部分汽化，气相点和液相点分别为 G_2 和 L_2，组成分别为 y_2 和 x_2。再使气、液两相分开，将液相 L_2 加热到 t_3 至 M_3' 点，液体又部分汽化成气相 G_3 和液相 L_3，其组成分别为 y_3 和 x_3。由于 $x_3 < x_2 < x_1 < x_0$，可见液相每部分汽化一次，A 在液相中的相对含量就增大一些，这种操作多次重复下去，可得到 x_B 很小的液相，最后即可获得纯 A。将 t_1 温度下分离出的气相 G_1 冷却到 t_2' 至 M_2' 点，气体部分冷凝，气相点和液相点分别为 G_2' 和 L_2'，组成分别为 y_2' 和 x_2'。使气、液两相分开，将气相 G_2' 冷却到 t_3' 至 M_3' 点，气体部分冷凝，相点为 G_3' 和 L_3'，其组成分别为 y_3' 和 x_3'。由于 $y_1 < y_2' < y_3'$。可见气相每部分冷凝一次，B 在气相中的相对含量就增大一些，这种操作多次重复下去，就可得到

y_B 很大的气相，最后即可获得纯 B。

实际上，精馏过程是在精馏塔中使部分汽化和部分冷凝同时连续进行来实现的。

具有最低恒沸点和最高恒沸点的二组分系统相图，可以看做是以恒沸混合物为分界的左、右两个相图的组合。由于恒沸混合物沸腾时气相组成与液相组成相同，部分汽化或部分液化均不能改变混合物的组成，故在指定压力下具有恒沸点的二组分液态混合物经过精馏后只能得到一个纯组分和恒沸混合物，而不能同时得到两个纯组分。

§6.7 二组分液态部分互溶系统及完全不互溶系统的气－液平衡相图

1. 部分互溶液体的相互溶解度

两液体间相互溶解多少与它们的性质有关。当两液体性质相差较大时，它们只能相互部分溶解。如常温下，将少量苯酚加到水中，苯酚可完全溶解。继续加入苯酚，可以得到苯酚在水中的饱和溶液。此后，如果再加入苯酚，系统就会出现两个液层：一层是苯酚在水中的饱和溶液（简称水层），另一层是水在苯酚中的饱和溶液（简称苯酚层）。这两个平衡共存的液层，称为**共轭溶液**。

根据相律，在恒定压力下，液－液两相平衡时，自由度数 $F=2-2+1=1$。可见两个饱和溶液的组成均只是温度的函数。我们将测得的实验数据绘制在温度－组成图上，即得到两条**溶解度曲线**。如果此外压足够大[①]，使得在所讨论的温度范围内并不产生气相，则水－苯酚系统的温度－组成图如图 6.7.1 所示。

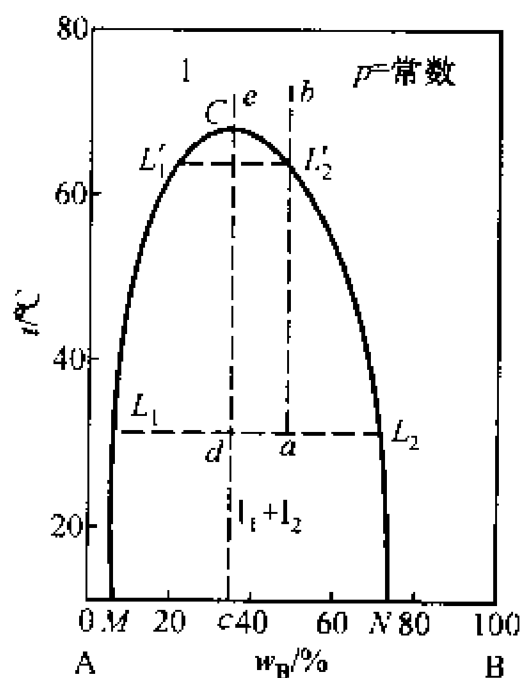


图 6.7.1 水(A)－苯酚(B)系统的溶解度图

图中 MC 为苯酚在水中的溶解度曲线，NC 为水在苯酚中的溶解度曲线。因为随着

① 压力对两种液体的相互溶解度影响不大，通常不予考虑。

温度升高，水与苯酚的相互溶解度增大，以致可以完全互溶，所以两条溶解度曲线交会于 C 点而成一条光滑的曲线。曲线以外为单液相区，曲线以内为液－液两相平衡区。溶解度曲线的最高点 C，称为**高临界会溶点或高会溶点**。对应于 C 点的温度 t_c 称为**高临界溶解温度或高会溶温度**。温度高于高会溶温度，液体水和液体苯酚可以完全互溶；温度低于高会溶温度，两液体只能部分互溶。

曲线 MCN 内的液－液两相平衡系统在加热过程中的相变化视系统的组成而有三种类型。过会溶点 C 作一条恒组成线 ce。如果系统点在 ce 线右侧，如 a 点，两液相平衡。过 a 点作一条等温线与溶解度曲线交于 L_1，L_2 两点，L_1，L_2 即两共轭溶液的相点，L_1L_2 线即为结线。按杠杆规则，两液相 L_1，L_2 的质量比（因横坐标为质量分数），即为线段 aL_2，L_1a 长度之比。系统点从 a 升温到达 L_2' 点时两共轭液相的相点分别沿 L_1L_1' 和 L_2L_2' 变化，两液相的相对量也在不断变化，由杠杆规则可以看出，水层的质量逐渐减少，苯酚层的质量逐渐增加。系统点到达 L_2' 点时，水层消失，系统变为单一液相，最后消失的水层的状态点为 L_1' 点。从 L_2' 点到 b 点的过程为单一液相的升温过程。如果系统点在 ce 线左侧，升温过程中相变化的分析与上类似，所不同的是，升温到与 MC 线相交时，是苯酚层消失。如果系统点正好在 ce 线上，如 d 点，为两液相 L_1，L_2 成平衡。升温至 C 点的过程中，两液相分别沿 MC 和 NC 线移动，两液相的量均有少量变化。到达 C 点时，两液相的组成变为完全相等，因此两液层间的相界面消失而成为均匀的一个液相。C 点以上是此液相的升温过程。

具有高会溶点的系统除水－苯酚外，常见的还有水－苯胺，正己烷－硝基苯，水－正丁醇等系统。

水－三乙基胺系统，在 18 ℃ 以下能完全互溶，在 18 ℃ 以上却只能部分互溶。这样的系统具有**低临界会溶点或低会溶点**。

水－烟碱系统，在 60.8 ℃ 以下完全互溶，在 208 ℃ 以上也完全互溶，但在这两个温度之间却部分互溶。这样的系统具有封闭式的溶解度曲线，有两个会溶点：高会溶点和低会溶点。

苯－硫系统，在 163 ℃ 以下部分互溶，在 226 ℃ 上也部分互溶，但在这两个温度之间却完全互溶。此类系统的低会溶点位于高会溶点的上方。

2．共轭溶液的饱和蒸气压

在某恒定温度下，将适量的共轭溶液置于一真空容器中，溶液蒸发的结果，使系统内成气－液－液三相平衡。根据相律，二组分三相平衡时自由度数 $F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$，表明系统的温度一定时，两液相组成、气相组成和系统的压力均为定值。系统的压力，既为这一液层的饱和蒸气压，又为另一液层的饱和蒸气压。换句话说，气相既与这一液相成平衡，又与另一液相成平衡，因为这

两个液层也是平衡的。

按气、液、液三相组成的关系，可将部分互溶系统分为两类：一类是气相组成介于两液相组成之间；另一类是一个液相组成介于气相组成和另一个液相组成之间。

如果在共轭溶液的饱和蒸气压下，对气－液－液三相平衡系统加热，则将有液体蒸发。由于压力恒定时 $F=2-3+1=0$，可见这时系统的温度及三个相的组成均不改变。因此，由杠杆规则可知，蒸发过程对前一类系统是两共轭溶液按一定比例转化为气相；后一类系统是组成居中间的液相按一定比例一部分蒸发为气相而其余部分转化为另一液相。这一区别导致存在着两类不同的温度－组成图。

3．部分互溶系统的温度－组成图

(1) 气相组成介于两液相组成之间的系统　在适当压力下水－正丁醇系统的相互溶解度曲线具有高会溶点。在 101.325 kPa 下将共轭溶液加热到 92 ℃ 时，溶液的饱和蒸气压即等于外压，于是出现气相，此气相组成介于两液相组成之间，系统的温度－组成图如图 6.7.2。

图中 P，Q 两点分别为水和正丁醇的沸点，L_1，L_2 和 G 点分别为三相平衡时正丁醇在水中的饱和溶液、水在正丁醇中的饱和溶液和饱和蒸气三个相点。L_1M 线和 L_2N 线为两液体的相互溶解度曲线。PL_1 线和 QL_2 线均是气－液平衡的液相线。PL_1 线表示正丁醇溶于水所形成溶液的沸点与其组成的关系，PG 线为与 PL_1 线相对应的气相线；QL_2 线表示水溶于正丁醇所形成溶液的沸点与其组成的关系，QG 线为与 QL_2 线相对应的气相线。

PGQ 以上为气相区，PL_1M 以左为正丁醇在水中的溶液(l_1)单相区，QL_2N 以右为水在正丁醇中的溶液(l_2)单相区，PL_1GP 内为气－液(l_1)两相区，QL_2GQ 内为气－液(l_2)两相区，ML_1L_2N 以下为液(l_1)－液(l_2)两相区。

下面讨论系统的总组成在 L_1 点与 L_2 点所对应的组成之间、温度低于该两点所对应温度的样品在加热过程的相变化。a 点表示两个共轭溶液 L_1' 和 L_2' 平衡共存。将样品加热，系统点由 a 移向 b 时，两个共轭溶液的相点由 L_1'，L_2' 分别沿 ML_1 线、NL_2 线移向 L_1 点、L_2 点。系统到达 b 点所对应的温度时，两个液相（相点分别是 L_1 及 L_2）同时沸腾产生

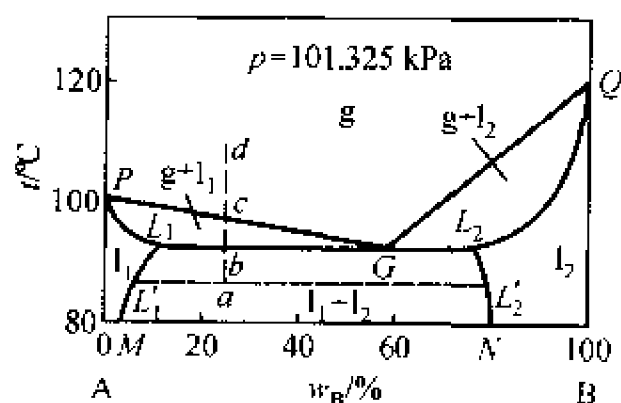
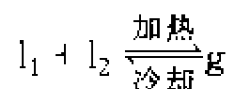


图 6.7.2　水(A)－正丁醇(B)系统的温度－组成图

与之成平衡的气相(相点为 G),即发生



$$l_1 + l_2 \underset{\text{冷却}}{\overset{\text{加热}}{\rightleftharpoons}} g$$

的相变化而成三相共存,该温度称为**共沸温度**。根据相律,$F=2-3+1=0$,即恒定压力下共沸温度及三个平衡相的组成均不能任意变动,故在图上是三个确定的点 L_1,G 及 L_2。连结这三个相点的直线称为**三相平衡线**(简称三相线),系统点位于三相线上时,即出现三相平衡共存[①]。加热时只要三相平衡共存,温度及三个相的组成都不会改变,但三个相的数量却在改变:状态 L_1 和 L_2 的两个液相量按线段长度 GL_2 与 L_1G 的比例蒸发成状态 G 的气相。因系统点 b 位于 G 点左侧 L_1G 线段上,在产生气相之前 L_1 和 L_2 两液相的量之比为线段 bL_2 和 L_1b 长度之比,液相 L_1 过量,故蒸发的结果是组成为 L_2 的液相先消失而使系统成为组成为 L_1 的液相及气相 G。液相 L_2 的消失使系统成为两相共存,故再加热时,系统的温度升高而进入气－液(l_1)两相区。系统点在 b 与 c 之间时,皆为气、液两相共存。至 c 点液相全部蒸发为气相。c 点至 d 点为单一气相的升温过程。

若系统的总组成在 G 点与 L_2 点所对应的组成之间,在加热至共沸温度时,因系统点位于 GL_2 线段上,故蒸发的结果是组成为 L_1 的液相先消失,进入气－液(l_2)两相区,最后进入气相区。

若系统的总组成恰好等于 G 点所对应的组成,在加热过程中,刚到达共沸温度尚未产生气相时,系统内两共轭液相 L_1 的量、L_2 的量之比等于线段长度 GL_2 与 L_1G 之比,共沸时,两液相也正是按这一比例转变为气相 G,因此,系统点离开三相线时是两液相同时消失而成为单一的气相。

若压力增大,两液体的沸点及共沸温度均升高,相当于图 6.7.2 的上半部向上适当移动。若压力足够大,则不论系统的组成如何,其泡点均高于会溶温度,这时系统相图的下半部分为液体的相互溶解度图,上半部分为具有最低恒沸点的气－液平衡相图,相当于两个图的组合,见图 6.7.3。由于压力对液－液平衡的影响很小,故在压力改变时,液体的相互溶解度曲线改变不大。

(2) 气相组成位于两液相组成的同一侧的系统　部分互溶系统的另一类温度－组成图是气、液、液三相平衡时气相点位于三相平衡线的一端,如图 6.7.4 所示。

---

① 通常将 L_1GL_2 线称为三相线,表明三相平衡时三个相的状态点分别为 L_1、G、L_2。但只有系统点位于 L_1 点与 L_2 点之间时系统内才成三相平衡。若系统点正好位于 L_1 点(或 L_2 点),系统内只存在着单一的 L_1 相(或单一的 L_2 相),并不存在着 L_2 相和 G 相(或 L_1 相和 G 相)。

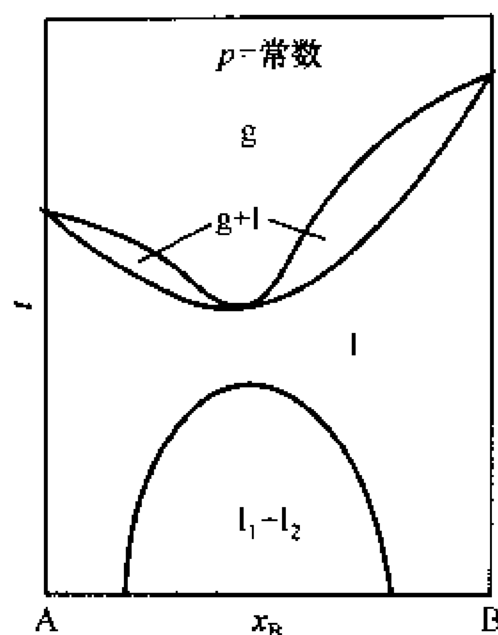


图 6.7.3 水－正丁醇类型系统的泡点高于会溶温度时的温度－组成图

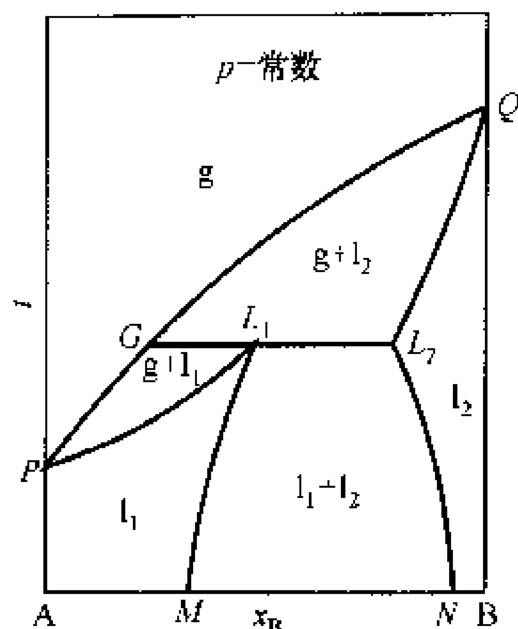
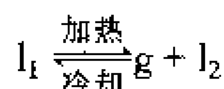


图 6.7.4 另一类部分互溶系统的温度－组成图

六个相区的相平衡关系已于图中注明，七条线所代表的物理意义与水－正丁醇系统的相类似，所不同的是在三相平衡共存下加热时，是状态为 L_1 的液相按线段 L_1L_2 和线段 GL_1 的比例转变为状态为 G 的气相和状态为 L_2 的另一液相，即发生



$$l_1 \underset{冷却}{\overset{加热}{\rightleftharpoons}} g + l_2$$

的相变化。

4. 完全不互溶系统的温度－组成图

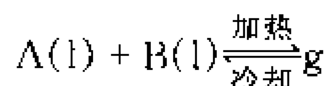
当两种液体的性质相差极大时，它们之间的相互溶解度非常之小，甚至测量不出来，我们就说这两种液体完全不互溶。水和多数有机液体形成的系统就属于这一类。

在一定温度下纯液体 A，B 各有自己确定的饱和蒸气压 p_A^*，p_B^*，两不互溶液体共存时系统的蒸气压应为这两种纯液体饱和蒸气压之和，即 $p = p_A^* + p_B^*$。若某一温度下 p 等于外压，则两液体同时沸腾，这一温度被称为共沸点。可见在同样外压下，两液体的共沸点低于两纯液体各自的沸点。例如，在 101.325 kPa 外压下，水的沸点为 100 ℃，氯苯的沸点为 130 ℃，水和氯苯的共沸点则为 91 ℃。

完全不互溶系统的温度－组成图如图 6.7.5 所示。四个区域的相平衡关系已于图中注明。根据恒定压力下，液体 A，液体 B 及气相成三相平衡时 $F = 2 - 3 + 1 = 0$，可知共沸点为定值。不论系统总组成如何，只要这三相共存，平衡时的

温度及三相的组成即不变。由分压定律可知气相组成为 $y_B = p_B^* / p = p_B^* / (p_A^* + p_B^*)$。$L_1L_2$ 线为三相线，L_1 点，L_2 点为平衡时两液相点，G 点为气相点。

在共沸点，两液相受热转变为气相时



$$A(l) + B(l) \underset{冷却}{\overset{加热}{\rightleftharpoons}} g$$

液体 A 和液体 B 的物质的量是按线段 GL_2 和线段 L_1G 之比转变的。如果系统中两液体的量正好是这一比例（相当于图 6.7.5 中 G 点所对应的组成），系统受热离开三相线时是两液相同时消失而进入气相区。如果系统中两液体的量大于这一比例（系统组成相当于图中 G 点所对应组成的左侧），在系统受热离开三相线时，由于液体 A 的量较多、液体 B 的量较少，故是液体 B 先行消失而成液体 A 与气相两相平衡，因 $F = 2 - 2 + 1 = 1$，故两相平衡温度可以改变，气相组成是温度的函数。在 g + A(l) 两相区内，气相中 A 的蒸气是饱和的，B 的蒸气是不饱和的。

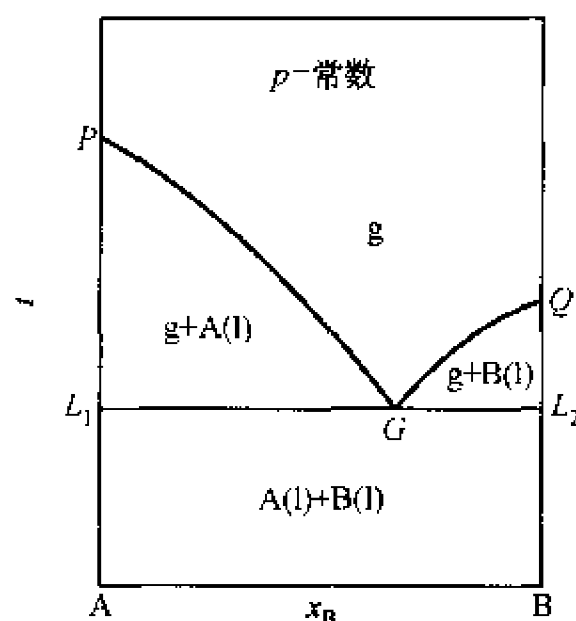


图 6.7.5 完全不互溶系统的温度－组成图

如果把图 6.7.2 和图 6.7.5 对比来看，对两者的理解均是有帮助的。当部分互溶液体的相互溶解度减小时，图 6.7.2 中的 L_1M 线向左靠、L_2N 线向右靠，同时 PL_1 线、QL_2 线也分别向左、右靠。当两液体完全不互溶时，图 6.7.2 即成为图 6.7.5。

利用共沸点低于每一种纯液体沸点这个原理，可以把不溶于水的高沸点的液体和水一起蒸馏，使两液体在略低于水的沸点下共沸，以保证高沸点液体不致因温度过高而分解，达到提纯的目的。馏出物经冷却成为该液体和水，由于两者不互溶，所以很容易分开。这种方法称为水蒸气蒸馏。

§6.8 二组分固态不互溶系统液－固平衡相图

如前所述，压力对仅由液相和固相构成的凝聚系统的相平衡关系影响很小，通常不予考虑，因此，在常压下测定的凝聚系统的温度－组成图均不注明压力。讨论这类相图时使用的相律形式为 $F = C - P + 1$。

和二组分气－液相图相比，二组分凝聚系统相图，除了几种最简单的类型以外，一般均较复杂，有的甚至非常复杂。这是因为两组分不仅液态时可能部分互溶、固态时可能有晶型转变，而且它们之间还可以生成一种或多种化合物。

本书中只介绍几种最典型的二组分凝聚系统相图。即液态完全互溶、固态完全不互溶或完全互溶或部分互溶系统相图，以及生成化合物系统相图。习题中给出一些稍复杂的相图。在掌握了这些相图的基础上，原则上即可看懂一般的相图。至于更复杂的相图可参考有关相图的专著。

本节只介绍液态完全互溶、固态完全不互溶系统的相图，以及绘制凝聚系统相图的方法——热分析法和溶解度法。

1．相图的分析

液态完全互溶而固态完全不互溶的二组分液－固平衡相图是二组分凝聚系统相图中最简单的。这类相图如图 6.8.1 所示。

图中 P 点为组分 A 的凝固点，Q 点为组分 B 的凝固点。PL 线表示析出固体 A 的温度（凝固点）与液相组成的关系，由于 B 的加入使 A 的凝固点降低，且凝固点是液相组成的函数，故称 PL 线为 A 的凝固点降低曲线。PL 线表示的是固体 A 与液相两相平衡时系统的温度与液相组成的关系，所以也可以将 PL 线理解为固体 A 的溶解度曲线。同理，QL 线为 B 的凝固点降低曲线，或固体 B 的溶解度曲线。PL 线和 QL 线以上的区域是单一液相区，$F=2$。

L 点是 PL 线和 QL 线的交点，故状态为 L 的液相对固体 A 和固体 B 均达到饱和，因此该液相在冷却时即按一定比例同时析出状态为 S_1 的固体 A 和状态为 S_2 的固体 B：



这时三相共存，S_1S_2 线称为三相线。根据相律 $F=2-3+1=0$，是个无变量系统，温度和三个相的组成都保持不变，只有冷却到液相 L 完全凝固后，温度才下降。液相 L 完全凝结后形成的固体 A 和固体 B 的两种固相的机械混合物（其总组成即液相 L 的组成）在加热到该温度时可以熔化。因此，该温度是液相能够存在的最低温度，亦是固相 A 和固相 B 能够同时熔化的最低温度。此温度称为**低共熔点**，该两相固体混

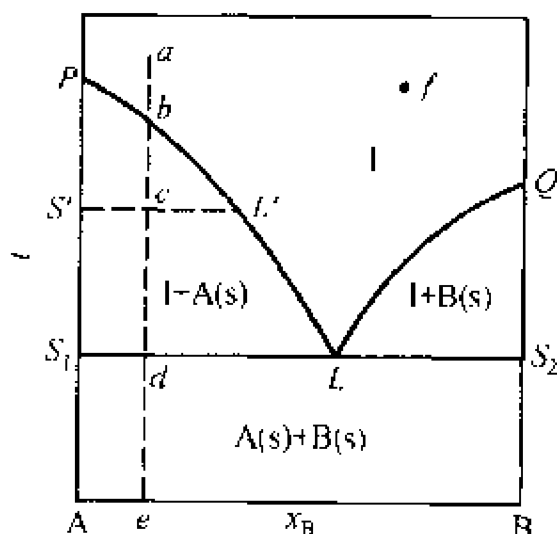


图 6.8.1　固态不互溶系统的相图

合物称为**低共熔混合物**。

PL 线和S_1L 线之间的区域是固体 A 和液相的两相区，QL 线和 LS_2 线之间的区域是固体 B 和液相的两相区，S_1S_2 线以下的区域是固体 A 和固体 B 的两相区。根据相律，在这三个两相区内 $F=2-2+1=1$，可选温度作为独立变量。

看一下在系统的总组成不变的情况下，系统点为 a 的液相不断冷却时的相变化。冷却过程系统点沿垂直线 ae 移动。在 ab 段是液相降温过程。到达 b 点，纯固体 A 开始由液相中析出。在 bd 段，是温度不断降低固体 A 不断析出的过程，由于固体 A 的析出，与之成平衡的液相中 A 的含量逐渐减少，液相中 B 的相对量不断增高，因而液相点相应地沿 bL 改变，固体 A 的量逐渐增多，液相量逐渐减少，两相的量可以用杠杆规则计算。例如系统点为 c 时，固相点为 S'，液相点为 L'，固相 S'的量与液相L'的量之比为线段cL'与线段$S'c$之比。刚刚冷却到低共熔点时，系统点为 d，此时液相点刚好到达 L 点。继续冷却，液相 L 不断凝固成低共熔混合物，即固体 A 和固体 B 同时析出，系统内三相共存，温度不降低，系统点仍为 d 点。冷却到液相 L 刚好消失时，系统点仍为 d 点，两个固相点分别为 S_1 及 S_2。再继续冷却，系统点离开 d 点，de 段是固体 A 和固体 B 的降温过程。此固体混合物是由原先(即在 bd 段)析出的固体 A 与低共熔混合物所构成，低共熔混合物中的固体 A 与原析出的固体 A 是一个相，低共熔混合物中的固体 B 是另一个相。

应当指出，固态低共熔混合物虽为 A 和 B 两种固体构成，但因它是由液态低共熔混合物 L 同时析出的两种小晶体，与以前析出的固体 A 相比，十分细小，以至于在普通显微镜下，其晶相显得十分均匀，因而固态低共熔混合物加热到低共熔点时，其中的 A 和 B 两种小晶体才能够同时熔化。按杠杆规则，如图 6.8.1 所示，系统点冷却至 d 点，液相消失后，所有固态混合物中，低共熔混合物与此前析出的固体 A 的量之比等于线段 S_1d 比 dL。这一比值也就是在 d 点时未凝固的液态低共熔混合物 L 与固体 A 的量之比。

系统点为 f 的液相，在总组成不变的情况下冷却时的相变化，和上述情况类似，读者自行分析。

固态完全不互溶的系统有：铋和镉，锗和锑，水和氯化铵，水和硫酸铵等等。

凝聚系统相图是由实验数据绘制的，根据实验方法的不同可分为**热分析法**和**溶解度法**等。

2．热分析法

热分析法是绘制相图常用的基本方法。其原理是根据系统在冷却过程中，温度随时间的变化情况来判断系统中是否发生了相变化。通常的做法是先将样

品加热成液态，然后令其缓慢而均匀地冷却，记录冷却过程中系统在不同时刻的温度数据，再以温度为纵坐标，时间为横坐标，绘制成温度－时间曲线，即**冷却曲线**（或称为**步冷曲线**）。由若干条组成不同的系统的冷却曲线就可以绘制出相图。

以 Bi－Cd 系统为例，根据实验数据绘出的冷却曲线如图 6.8.2(a)所示。

图 6.8.2(a)中的 a 线是纯 Bi(w(Cd)＝0)的冷却曲线。aa_1 段相当于液体 Bi 的冷却，温度均匀下降。冷却到 Bi 的凝固点（熔点）273℃时，有固体 Bi 开始从液相中析出，这时相当于 a_1 点。因冷却速度缓慢，故可认为系统中液－固两相平衡。根据相律 $F=1-2+1=0$，故在液体凝固的过程中，温度保持不变，因而冷却曲线在 273 ℃时出现水平段 $a_1a'_1$。从热平衡角度看，这是因为冷却散热等于液体凝固时所放出的热，故系统的温度保持不变。到达 a'_1 点，液体 Bi 消失，系统成为单一固相，此后随着冷却，温度不断下降。

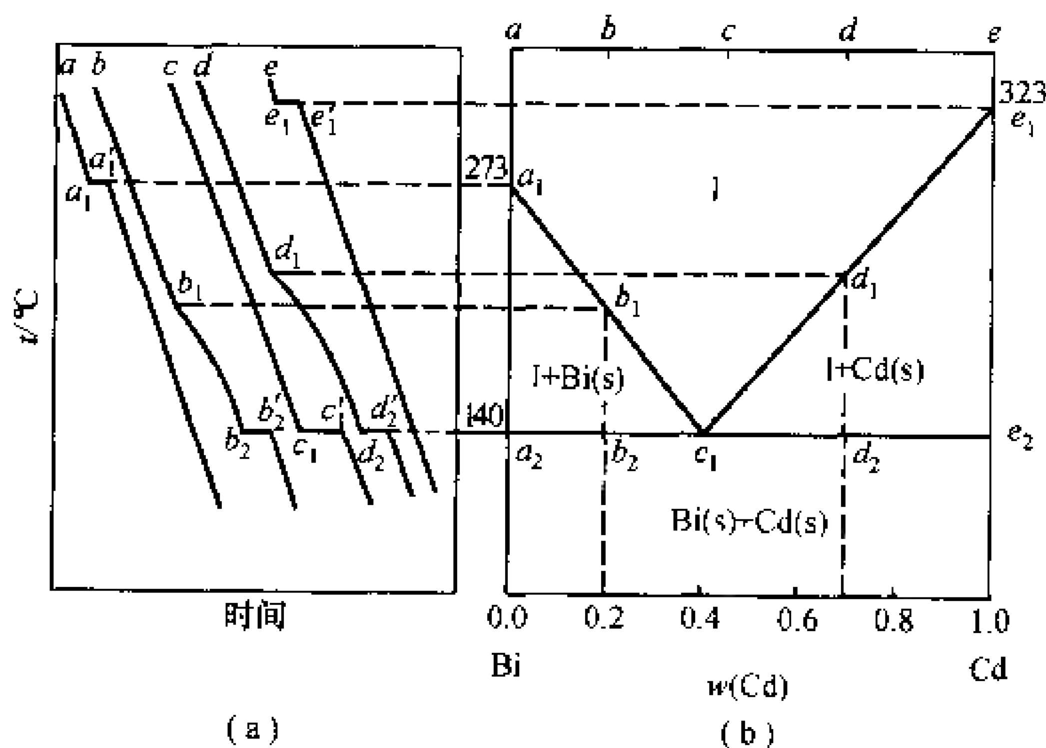


图 6.8.2 (a) Bi－Cd 系统的冷却曲线
(b) Bi－Cd 系统的相图

e 线是纯 Cd(w(Cd)＝1)的冷却曲线，其形状与 a 线相似，水平段 $e_1e'_1$ 所对应的温度 323 ℃是 Cd 的凝固点（熔点）。

b 线是 w(Cd)＝0.2 的 Bi－Cd 混合物的冷却曲线。液相混合物冷却时温度均匀下降，相当于 bb_1 段。到达 b_1 点时，固体纯 Bi 开始从液相中析出。根据相律，两相共存时，$F=2-2+1=1$，说明随着固体 Bi 的析出，温度仍不断下降，同时与固体 Bi 成平衡的液相的组成也随温度而变。但由于固体 Bi 的析出，放出了凝固热，使降温速率变慢，因而冷却曲线的斜率变小，于是在 b_1 点出现转

折。继续冷却,固体 Bi 不断析出,与之平衡的液相中 Cd 的含量不断增加,温度不断下降。到达 b_2 点时,液相不仅对固体 Bi,而且对固体 Cd 也达到饱和,故在冷却时固相 Cd 也同时析出,使系统成三相平衡。根据相律,$F=2-3+1=0$,说明此后在冷却时,只要有液相存在,温度不再改变,出现水平线段 $b_2b'_2$,同时液相组成也不变。只有当液相全部凝固而消失后,$F=2-2+1=1$,温度才又继续下降,这相当于 b'_2点,b'_2点以后是固体 Bi 和固体 Cd 的降温过程。$b_2b'_2$段析出的固体 Bi 和固体 Cd 的混合物是低共熔混合物,此时的温度即是低共熔点。

d 线是 $w(\mathrm{Cd})=0.7$ 的 Bi－Cd 混合物的冷却曲线。与 b 线类似,d 线上有一个转折点 d_1 和一个水平线段 $d_2d'_2$。d_1 点开始析出固体 Cd,d_2 点开始析出低共熔混合物,d'_2点液相消失。$d_2d'_2$段所对应的温度是低共熔点。

c 线是 $w(\mathrm{Cd})=0.4$ 的 Bi－Cd 混合物的冷却曲线,cc_1 段相当于液相混合物的冷却。由于这一混合物的组成正好是低共熔混合物的组成,所以液相开始凝固时即同时析出固体 Cd 和固体 Bi。这时相当于曲线上的 c_1 点。只要液相没有完全凝固,在三相共存时 $F=0$,温度不降低,而出现$c_1c'_1$水平线段。到c'_1点液相消失,以后系统的温度又可以改变,这就是固体 Bi 和固体 Cd 的低共熔混合物的降温。这条冷却曲线的形状和纯物质的相似,没有转折点,只有水平段。

将上述五条冷却曲线中转折点、水平段的温度及相应的系统组成描绘在温度－组成图上,得出图 6.8.2(b)中的 a_1,b_1,b_2,c_1,d_1,d_2 及 e_1 点。连结 a_1,b_1,c_1 三点所构成的 a_1c_1 线是 Bi 的凝固点降低曲线;连结 e_1,d_1,c_1 三点所构成的e_1c_1线是 Cd 的凝固点降低曲线;通过 b_2,c_1,d_2 三点的a_2e_2水平线是三相平衡线。图中注明各相区的稳定相,于是绘得 Bi－Cd 系统的相图。

3. 溶解度法

在温度不很高时常采用溶解度法绘制相图。水－盐类系统的相图常采用这种方法。以不生成水合物的 $H_2O-(NH_4)_2SO_4$ 系统为例加以说明。

若冷却一个$(NH_4)_2SO_4$ 质量分数小于 39.75％的水溶液,则将在低于 0 ℃的某温度下开始有冰析出。溶液中盐的浓度较大时,开始析出冰的温度就较低。$(NH_4)_2SO_4$质量分数大于 39.75％的水溶液,在冷却到$(NH_4)_2SO_4$ 达到饱和的温度时,将有固体$(NH_4)_2SO_4$ 析出,这是因为$(NH_4)_2SO_4$ 在水中的溶解度随温度的降低而减小。溶液中盐的浓度越大,开始析出固体$(NH_4)_2SO_4$的温度也越高。溶液中$(NH_4)_2SO_4$的质量分数若等于 39.75％,在冷却到－18.50 ℃时,冰和固体$(NH_4)_2SO_4$同时析出。－18.50 ℃是 $H_2O-(NH_4)_2SO_4$系统中液相能够存在的最低温度。

理论上,测出不同温度下与固相成平衡的溶液的组成,即可绘出相图。$H_2O-(NH_4)_2SO_4$系统的有关数据见表 6.8.1。

表 6.8.1 不同温度下 $H_2O-(NH_4)_2SO_4$ 系统的液－固平衡数据

t/℃	平衡时液相组成 $w\{(NH_4)_2SO_4\}$/%	平衡时的固相
-1.99	6.52	冰
-5.28	17 10	冰
10.15	28.97	冰
-13.99	34 47	冰
18.50	39.75	冰 + $(NH_4)_2SO_4$
0	41.22	$(NH_4)_2SO_4$
10	42.11	$(NH_4)_2SO_4$
20	43.00	$(NH_4)_2SO_4$
30	43.87	$(NH_4)_2SO_4$
40	44.80	$(NH_4)_2SO_4$
50	45.75	$(NH_4)_2SO_4$
60	46.64	$(NH_4)_2SO_4$
70	47.54	$(NH_4)_2SO_4$
80	48.47	$(NH_4)_2SO_4$
90	49.44	$(NH_4)_2SO_4$
100	50 42	$(NH_4)_2SO_4$
108.5	51.53	$(NH_4)_2SO_4$

根据此表的数据绘出 $H_2O-(NH_4)_2SO_4$ 系统的相图如图 6.8.3 所示。图中 P 点是水的凝固点，PL 线是水的凝固点降低曲线。LQ 线是 $(NH_4)_2SO_4$ 的溶解度曲线，Q 点是在压力 101.325 kPa 下 $(NH_4)_2SO_4$ 饱和溶液可能存在的最高温度，如温度再高，液相就要消失而成为水蒸气和固体 $(NH_4)_2SO_4$，但如增大外压，LQ 线还可向上延长。状态为 L 点的溶液在冷却时析出的低共熔混合物冰和固体 $(NH_4)_2SO_4$ 又称为**低熔冰盐合晶**。L 点所对应的温度即低共熔点，通过 L 点的 S_1S_2 水平线是三相线。各个相区的稳定相已于图中注明。

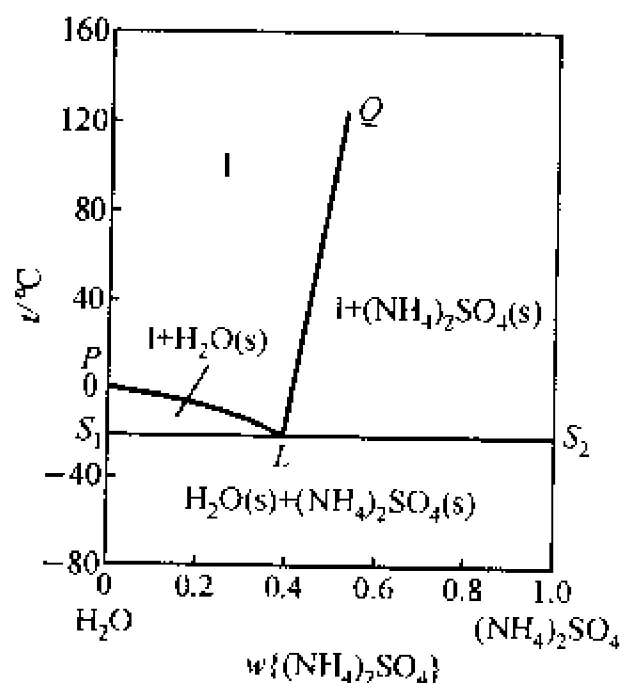


图 6.8.3 $H_2O-(NH_4)_2SO_4$ 系统相图

水－盐系统相图可应用于结晶法分离盐类。例如，欲自 $(NH_4)_2SO_4$ 的质量分数为 30% 的水溶液中获得纯 $(NH_4)_2SO_4$ 晶体，由图可知，单凭冷却是不可能的，因为冷却过程中将首先析出冰，冷却到 -18.50 ℃ 时，固体盐与冰同时析出。故应先将溶液蒸发浓缩，使溶液中 $(NH_4)_2SO_4$ 的质量分数大于 39.75%（图中 L 点所对应的组成）再将浓缩后的溶液冷却，并控制温度使略

高于 −18.50 ℃，则可获得纯 $(NH_4)_2SO_4$ 晶体。

§6.9 二组分固态互溶系统液－固平衡相图

两种物质形成的液态混合物冷却凝固后，若两物质形成以分子、原子或离子大小相互均匀混合的一种固相，则称此固相为**固态混合物（固溶体）**或**固态溶液**。

当两种物质具有同种晶形，分子、原子或离子大小相近，一种物质晶体中的这些粒子可以被另一种物质的相应粒子以任何比例取代时，即能形成固态完全互溶系统。

若两物质 A 和 B 在液态时完全互溶，固态时 A 在 B 中溶解形成一种固态溶液，在一定温度下有一定的溶解度；B 在 A 中溶解形成另一种固态溶液，在同一温度下另有一定的溶解度。两固态饱和溶液即共轭溶液平衡共存时为两种固相，这样的系统属于固态部分互溶系统。固态溶液中溶质的粒子若是填入到溶剂晶体结构的空隙中形成填隙型固态溶液；若是代替了溶剂晶体的相应粒子，则形成取代型固态溶液。

1. 固态完全互溶系统

以 Sb－Bi 系统为例。Sb 和 Bi 两个组分在液态和固态都能完全互溶。此系统的液－固平衡相图如图 6.9.1 所示。此图与二组分液态混合物在恒压下的气－液平衡相图（图 6.4.3）具有相似的形状。

图 6.9.1 中上面的一条线表示液态混合物的凝固点与其组成的关系曲线，称为**液相线**或**凝固点曲线**；下面的一条线表示固态混合物的熔点与其组成的关系曲线，称为**固相线**或**熔点曲线**。液相线以上的区域为液相区，固相线以下的区域为固相区，液相线和固相线之间的区域为液相与固相两相平衡共存区。

将状态点为 a 的液态混合物冷却降温到温度 t_1 时，系统点到达液相线上的 L_1 点，便有固相析出，此固相不是纯物质，而是固态混合物（固溶体），其相点为 S_1。继续冷却，温度从 t_1 降到 t_2 的过程中，不断有固相析出，液相点沿液相线由 L_1 点变至 L_2 点，固相点相应地沿固相线由 S_1 点变至 S_2 点。在 t_2 温度下系统点与固相点重合为 S_2，液相消失，系统完全凝固，最后消失的一滴液相组成为 L_2。此样品的冷却曲线绘于图 6.9.1 的右侧。

上述过程要求冷却速度很慢，以保证在凝固过程中整个固相在任何时候都能和液相尽量达到平衡。如果冷却过快，则仅固相表面和液相平衡，固相内部来不及变化，在液相点由 L_1 变到 L_2 的过程中，将析出一连串不同组成的固相层，而出现固相变化滞后的现象，可以在 t_2 以下的某温度范围内仍存在液相不完全

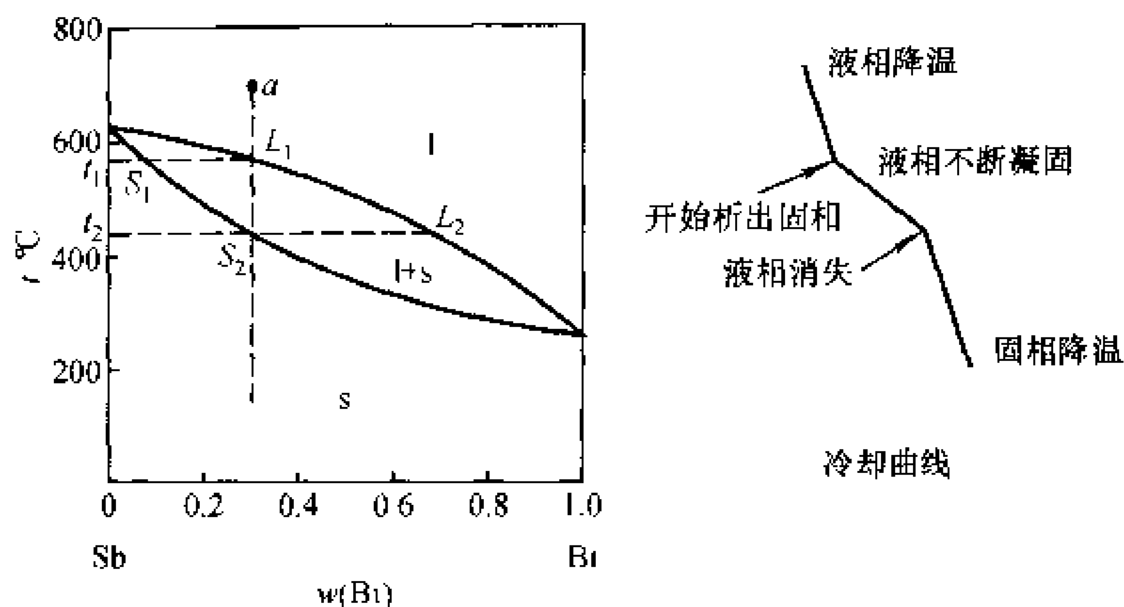


图 6.9.1 Sb－Bi 系统相图及冷却曲线

凝固的现象。

属于这种类型的系统还有 Ag－Au,Cu－Pd 等。

这类相图的特点是固态混合物的熔点介于两纯组分的熔点之间。

此外,二组分固态完全互溶系统液－固相图还有具有最低熔点和具有最高熔点的两种类型,见图 6.9.2 和图 6.9.3。这两类相图分别与具有最低恒沸点和具有最高恒沸点的二组分系统气－液平衡的温度－组成图有着类似的形状。

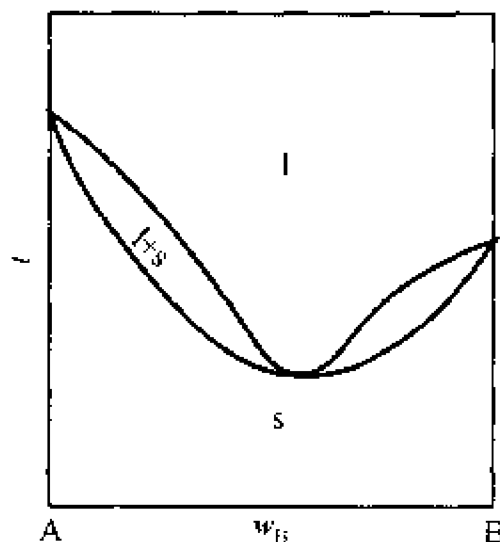


图 6.9.2 具有最低熔点的二组分固态完全互溶系统的液－固相图

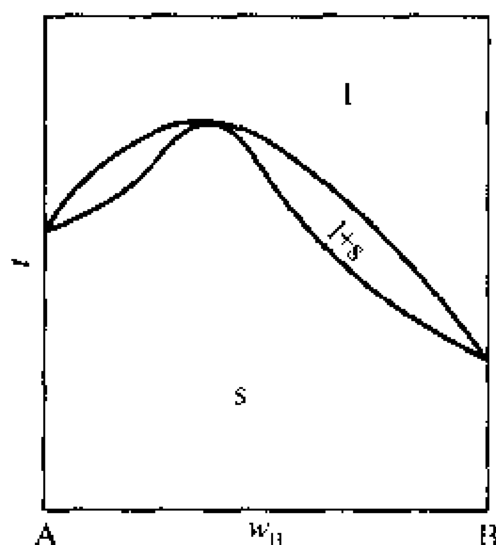


图 6.9.3 具有最高熔点的二组分固态完全互溶系统的液－固相图

具有最低熔点的系统稍多,如 Cs－K,K－Rb 等。具有最高熔点的系统较少。

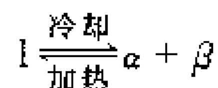
2. 固态部分互溶系统

二组分液态完全互溶、固态部分互溶系统的相图可分为两类。

(1) 系统有一低共熔点　这类相图如图 6.9.4 所示。它与二组分液态部分

互溶系统的气－液平衡的相图(图 6.7.2)相似。六个相区的平衡相已于图中注明,其中 α 代表 B 溶于 A 中的固态溶液,β 代表 A 溶于 B 中的固态溶液。S_1S_2 为三相线,液、固(α)、固(β)三相共存,三个相点分别为 L,S_1 和 S_2。其所对应的温度为低共熔点。

系统总组成介于 S_1,S_2 点所对应的组成之间,样品冷却时通过三相线。状态点为 a 的样品冷却到 b 点时,开始析出固态溶液 α,bc 段不断析出 α 相。刚刚冷却到低共熔点时,固相点为 S_1,液相点为 L,再冷却,温度不变,液相 L 即按比例同时析出 α 相及 β 相而呈三相平衡:



$$\mathrm{l}\ \underset{\text{加热}}{\overset{\text{冷却}}{\rightleftharpoons}}\ \alpha+\beta$$

两个固相点分别为 S_1 及 S_2,系统点为 c。待液相全部凝固成 α 及 β 后,系统点离开 c 点。cd 段是两共轭固态溶液的降温过程,由于固体 A 和 B 的相互溶解度与温度有关,在降温过程中两固态溶液的浓度及两相的量均要发生相应的变化。状态点为 e 的样品冷却到低共熔点时,系统由一个液相变成液、固 α,固 β 三相共存,液相消失后,也是两共轭固态溶液的降温。这两个样品的冷却曲线见图 6.9.4①。

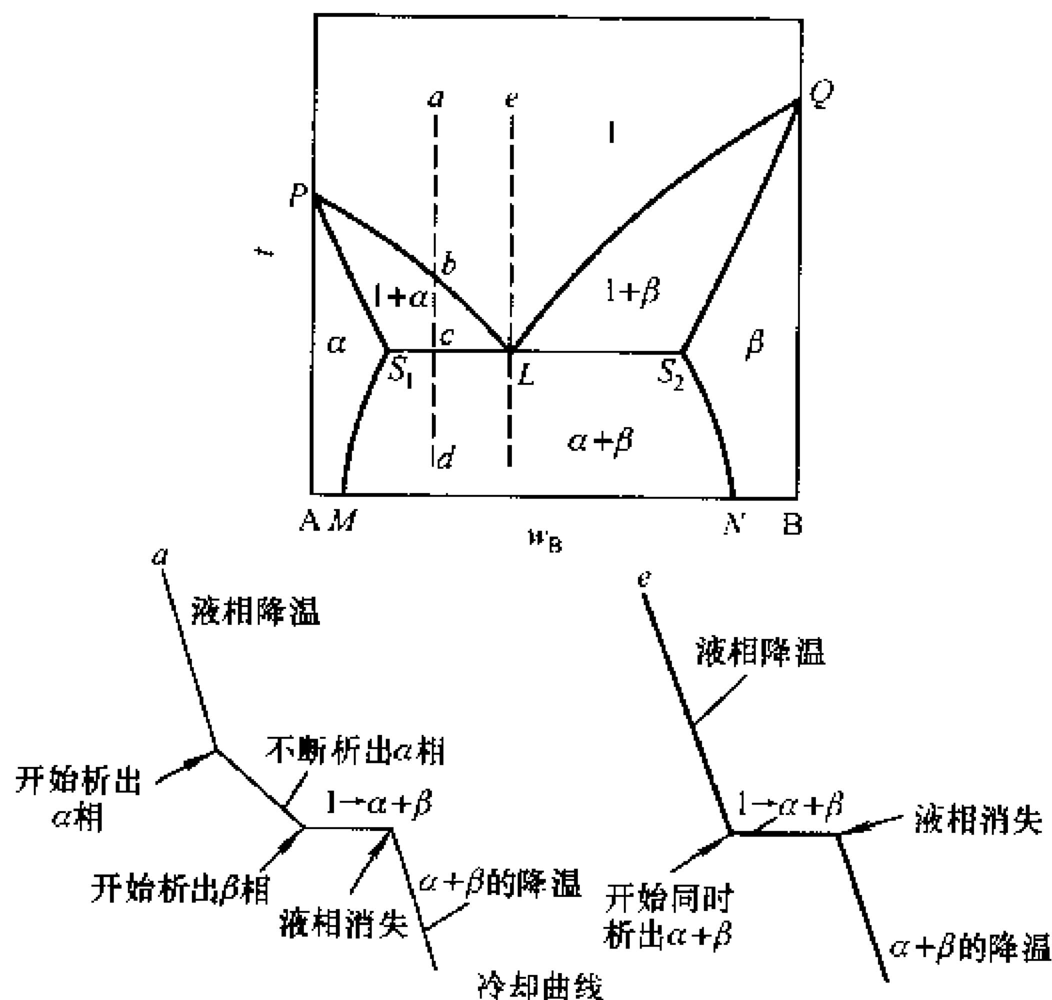


图 6.9.4　具有低共熔点的二组分固态部分互溶系统相图及冷却曲线

① 前曾说明,如图 6.9.4 中 S_1 点、S_2 点,均只代表一个相,故当样品冷却,系统点通过 S_1 点、或通过 S_2 点时,因不出现三相平衡,这时冷却曲线不会出现水平线段。这点请读者注意。

属于这类系统的实例有：Sn－Pb，Ag－Cu，Cd－Zn 等。

(2) 系统有一转变温度　这类相图如图 6.9.5 所示。以系统点 a 的冷却过程为例。ab 段为液态混合物的降温过程。到达 b 点开始析出固态溶液 β。bc 段不断析出 β 相，温度不断降低，液相组成及 β 相组成随温度降低相应地改变。到 c 点，液相点为 L，β 相点为 S_2。再冷却，即发生相变化



$$l+\beta \underset{加热}{\overset{冷却}{\rightleftharpoons}} \alpha$$

状态点为 L 的液相与状态点为 S_2 的 β 相的量按 S_1S_2 与 LS_1 线段长度的比例转变为状态点为 S_1 的固态溶液 α。这时系统呈三相平衡，$F=0$，温度不再改变，此温度称为**转变温度**。液相消失后，剩余的 β 相与转变成的 α 相成两相平衡。cd 段为两共轭固态溶液的降温过程，两相的组成随温度变化。冷却曲线见图 6.9.5。

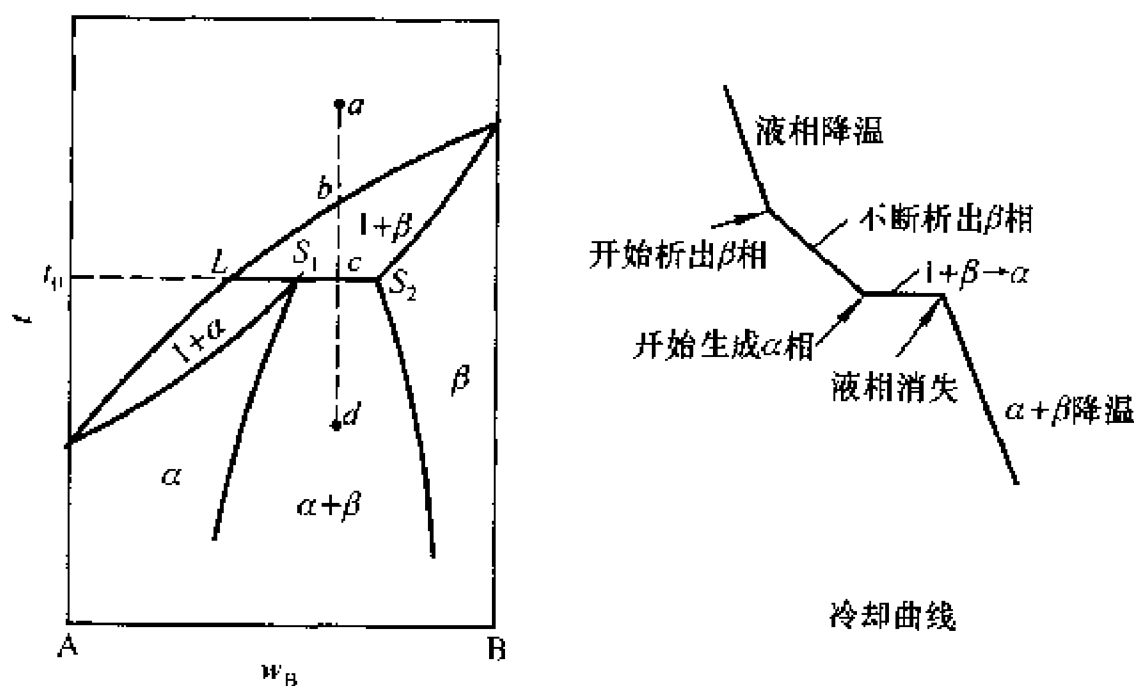


图 6.9.5　具有转变温度的二组分固态部分互溶系统相图及冷却曲线

若样品的组成介于 L，S_1 点所对应的组成之间，在转变温度时也成三相平衡，但温度低于转变温度时，将是状态点为 S_2 的 β 相消失，而系统进入液相与 α 相的两相区。

这类相图中，$w_B<w_B(S_1)$ 的 α 相的熔点低于转变温度，$w_B>w_B(S_2)$ 的 β 的熔点高于转变温度。

属于这类系统的实例有：Pt－W，AgCl－LiCl 等。

§6.10　生成化合物的二组分凝聚系统相图

若两种物质之间能发生化学反应而生成化合物(第三种物质)，根据组分数

的概念 $C=S-R-R'=3-1=2$，仍为二组分系统。当系统中这两种物质的数量之比正好使之全部形成化合物，则除了有一化学反应外，还有一浓度限制条件，于是 $C=S-R-R'=3-1-1=1$，而成为单组分系统。

下面根据所生成化合物的稳定性，分两类情况加以讨论。

1. 生成稳定化合物系统

将熔化后液相组成与固相组成相同的固体化合物称为稳定化合物。稳定化合物具有相合熔点。生成稳定化合物系统中最简单的是两物质之间只能生成一种化合物，且这种化合物与两物质在固态时完全不互溶。

以苯酚(A)－苯胺(B)系统为例。苯酚的熔点为 40 ℃，苯胺的熔点为 －6 ℃，两者生成分子比为 1:1 的化合物 $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$（C），其熔点为 31 ℃。此系统的液－固平衡相图如图 6.10.1所示。

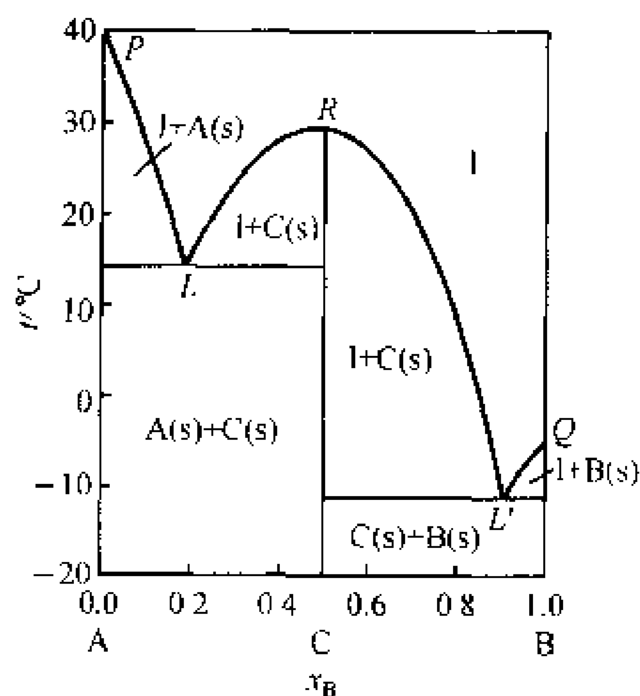


图 6.10.1 苯酚(A)－苯胺(B)系统相图

此相图可以看成是由两个相图组合而成，一个是 A－C 系统相图，另一个是 C－B 系统相图。两个相图均是具有低共熔点的固态不互溶系统相图。

Mg－Si 系统也属于这种类型。Mg 与 Si 可形成组成为 Mg_2Si 的稳定化合物。且与 Mg 和 Si 在固态时完全不互溶。

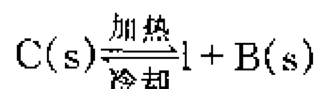
两个物质还有可能生成两种或两种以上的稳定化合物。

2. 生成不稳定化合物系统

我们将熔化时分解成一液体及另一种固体物质的固体化合物称为不稳定化合物。显然，生成的液体的组成不同于原不稳定化合物的组成。不稳定化合物具有不相合熔点。

生成不稳定化合物系统中最简单的系统是两种物质 A 和 B 只生成一种不稳定化合物 C，且 C 与 A，C 与 B 均在固态时完全不互溶，其相图如图 6.10.2 所示。

将固体化合物 C 加热，系统点由 C 垂直向上移动，达到相应于 S_1' 点所对应的温度时，化合物分解成固体 B 和溶液，即



$$\mathrm{C(s)} \xrightleftharpoons[\text{冷却}]{\text{加热}} \mathrm{l} + \mathrm{B(s)}$$

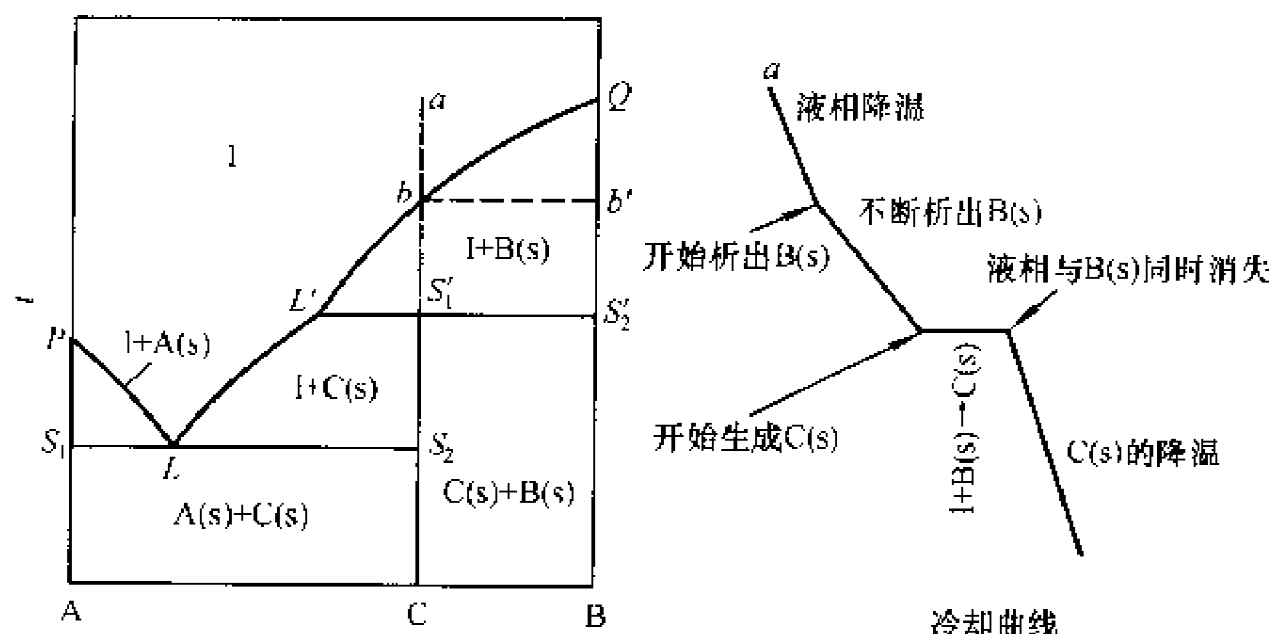


图 6.10.2 生成不稳定化合物系统相图及冷却曲线

固相点为 S_2'，液相点为 L'。化合物 C 分解生成的固相 B 的量与液相量之比符合杠杆规则，即等于 $L'S_1'$ 线段长度与 $S_1'S_2'$ 线段长度之比。分解所对应的温度称为不相合熔点或转熔温度。在此温度下，三相平衡，自由度为零，系统的温度和各个相的组成都不改变。加热到固体化合物全部分解后，温度才开始上升。再继续加热，不断有固体 B 熔化进入溶液，使溶液中 B 的含量增加，液相点沿 $L'b$ 线移动，固相点相应地沿 $S_2'b'$ 线移动。系统点到达 b 点时，固相 B 全部熔化而消失，b 点也即是液相点，此液相的组成与原来化合物 C 的组成相同。以后是液相的升温过程。

图中系统点为 a 的样品的冷却曲线见图 6.10.2。此样品在冷却过程中的相变化与前面分析的化合物 C 在加热过程中的相变化正好相反。

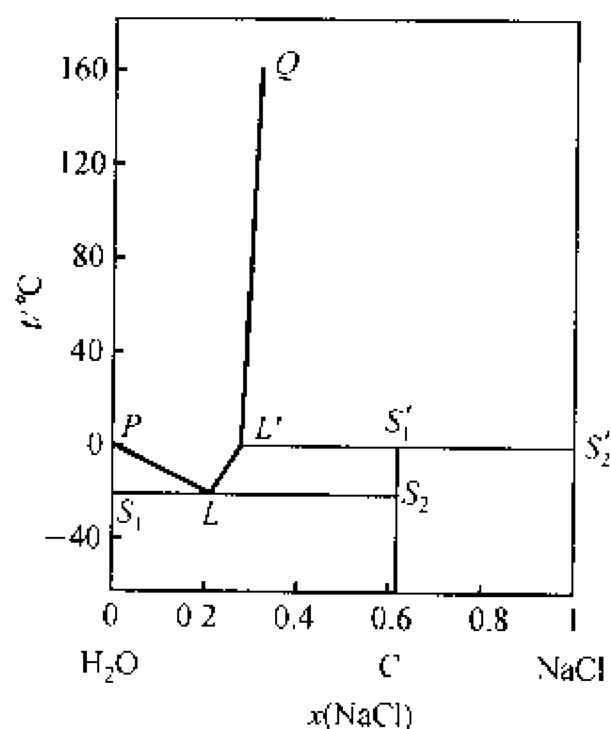


图 6.10.3 H_2O－NaCl 系统相图

这一类系统的实例有：$SiO_2-Al_2O_3$（生成不稳定化合物 $3Al_2O_3\cdot2SiO_2$），$AgNO_3-AgCl$（生成不稳定化合物 $AgNO_3\cdot AgCl$），$CuCl-KCl$（生成不稳定化合物 $CuCl\cdot2KCl$）等等。

水－盐系统中的 $H_2O-NaCl$ 也属于这一类。不稳定化合物二水合氯化钠 $NaCl\cdot2H_2O$(C) 在熔化时分解，系统相图如图 6.10.3 所示。相图是在加压下绘制的，由于 NaCl 的熔点很高，盐的溶解度曲线不可能与右侧纵坐标轴相交。

有些盐与水可以生成几种不同的水合晶体，这些水－盐系统相图中就有几种不稳定化合物。

§6.11 三组分系统液－液平衡相图

一般来说三组分系统相图比二组分系统相图要复杂得多。按聚集状态不同，可分为气－液平衡、液－液平衡、和液－固平衡等。本书中只介绍三组分系统液－液平衡相图中最简单的一类，即只有一对液体部分互溶、其余两对液体完全互溶的相图。

1. 三组分系统的图解表示法

根据相律，三组分系统单相存在时 $F = C - P + 2 = 4$。这四个变量是温度、压力及该相中两个组分的相对含量。若维持压力不变，或对凝聚系统不考虑压力的影响，则变量只有三个，即温度和两个组分的相对含量。这需要用三维空间的相图来表示。若再固定温度，就只剩下两个组分的相对含量为变量，于是可以方便地用平面图形表示。

组成变量可以用质量分数 w 或摩尔分数 x 表示。以质量分数为例。如果在 A,B,C 三个组分中选 w_A，w_B 为独立变量，因 $w_C = 1 - w_A - w_B$，以 w_A 为横坐标，w_B 为纵坐标，则等腰直角三角形中的一个点即表示一个三组分系统，如图 6.11.1 所示。图中与纵坐标平行的直线均为等 w_A 线，与横坐标平行的直线均为等 w_B 线，与斜边平行的直线均为等 w_C 线。三角形的三个顶点分别代表三个纯组分，三角形的三个边上一个点分别代表一个二组分系统。

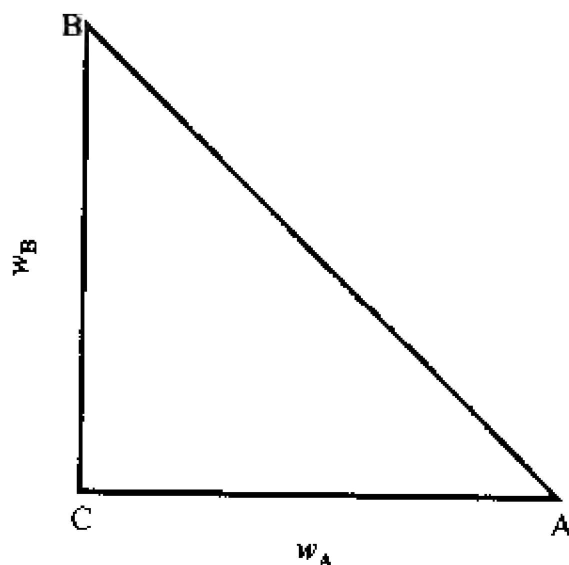


图 6.11.1 表示三组分系统的直角三角形图

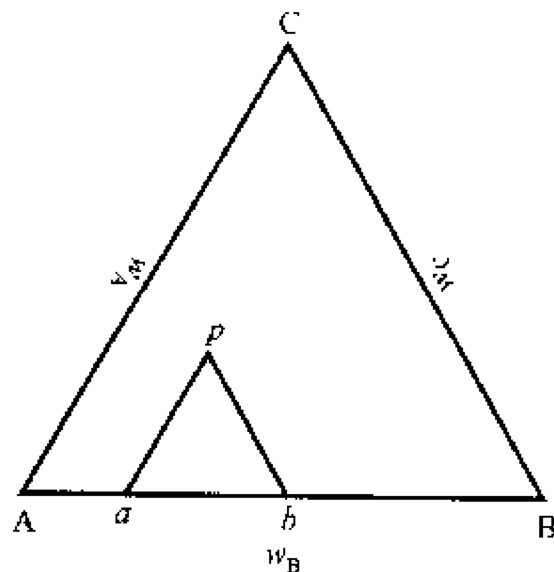


图 6.11.2 表示三组分系统的等边三角形图

但是人们更常用到的是等边三角形坐标，如图 6.11.2 所示。等边三角形坐标实际上是 60°角的斜坐标。其中一个状态点 p 的组成可用下述方法读出：过 p 点向三角形的底边 A B 作平行于其它两边的直线与底边分别交于 a，b 两点，此两点将底边分为三个线段，左边线段 Aa 的长度代表系统中右下角组分 B 的相对含量，中间线段 ab 的长度代表系统中顶角组分 C 的相对含量，右边线段 bB 的长度代表系统中左下角组分 A 的相对含量。

反之，若已知系统的组成，要在三角形内确定系统的坐标点时，可在 AB 边上取 Aa 线段长度等于组分 B 的相对含量，ab 线段长度等于组分 C 的相对含量，bB 线段长度等于组分 A 的相对含量，通过 a 点作平行于 AC 的直线，通过 b 点作平行于 BC 的直线，这两条直线的交点即为该系统的组成坐标点。

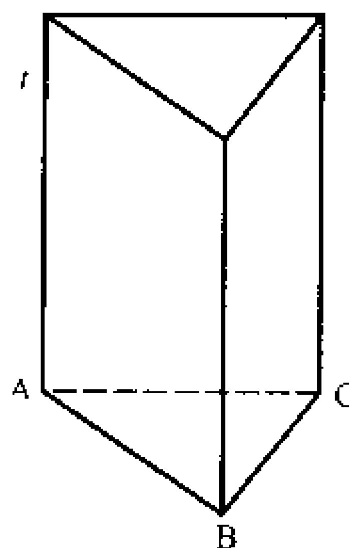


图 6.11.3　表示三组分系统温度－组成关系的三角棱柱图

根据几何原理可以证明，三角形内某一顶点(如 C)与对边上任一点的连接线上所代表的一切系统中其它两组分(相应地为 A 和 B)的相对含量之比均维持不变。因此，如向一系统中连续地加入某一组分时，系统点将沿着原系统点与代表该组分的顶点的连接线向着顶点方向移动。

若系统内部呈两相平衡，则按杠杆规则，系统点与两个相点，三个点必在同一直线上，且系统点在两个相点之间，两个相的量反比于两个相点到系统点的长度。

如果要表示温度的变化，可以在等边三角形的顶点作三角形平面的垂直轴，即成等边三角棱柱，垂直轴即表示温度的轴线。见图 6.11.3。

2. 三组分系统一对液体部分互溶的恒温液－液相图

我们讨论三个液体组分中只有一对液体是部分互溶的，而其它两对液体则是完全互溶的系统。以氯仿(A)－水(B)－醋酸(C)系统为例，氯仿和醋酸、水和醋酸均可以任意比例互溶，而氯仿和水在一定温度下部分互溶。此三组分系统恒温下的液－液平衡相图如图 6.11.4 所示。

底边 AB 代表氯仿－水二组分系统。AL_1 范围表示水在氯仿中的不饱和溶液。L_2B 范围表示氯仿在水中的不饱和溶液，L_1L_2 范围表示液－液两相平衡，两共轭溶液的状态点分别为 L_1 和 L_2，L_1 为水在氯仿中的饱和溶液(氯仿层)，L_2 为氯仿在水中的饱和溶液(水层)。

若取系统点为 d 的样品，恒温下向其中不断地加入醋酸，则系统点将沿 dC

线向 C 点移动。系统点为 d 时，系统内部为两共轭液相 L_1 与 L_2。系统点变至 d' 时，平衡两液相点分别变至 L_1' 和 L_2'。根据相律，压力对于凝聚系统相平衡影响不大，不予考虑，温度不变时，三组分系统两相平衡的自由度数 $F=3-2=1$，说明只有一个液相中的一个组分的相对含量可以独立改变。而这一相中另一组分的相对含量及与之平衡的另一液相中的组成均不能独立改变。为了表示平衡时两个液相的关系，将两个相点 L_1' 和 L_2' 用直线连接起来，连接线称为结线。因为两液相中醋酸的相对含量不同，结线并不与底边 AB 平行。加入醋酸至系统点为 d'' 时，平衡时两液相点分别为 L_1'' 和 L_2''。可见系统点由 d 变至接近 L_2''' 时，平衡时两液相点分别沿着 $L_1L_1'L_1''L_1'''$ 线及 $L_2L_2'L_2''L_2'''$ 线移动。由杠杆规则可以看出两液相的相对数量也在发生变化，水层的量与氯仿层的量之比越来越大。至系统点达到 L_2''' 时，氯仿层消失而变成单一的液相，如继续加入醋酸，系统点在单一液相区内沿 L_2'''C 线向 C 点方向移动。

从图 6.11.4 可以看出，随着系统中醋酸含量的增大，结线越来越短。这说明两液相的组成越来越接近。实验表明，最后结线可以缩小至一个点 k，在 k 点时两液相组成相同而成为一个液相，我们把 k 点称为**会溶点**或**临界点**。曲线 L_1kL_2 以内为液－液两相区，曲线以外为单液相区。

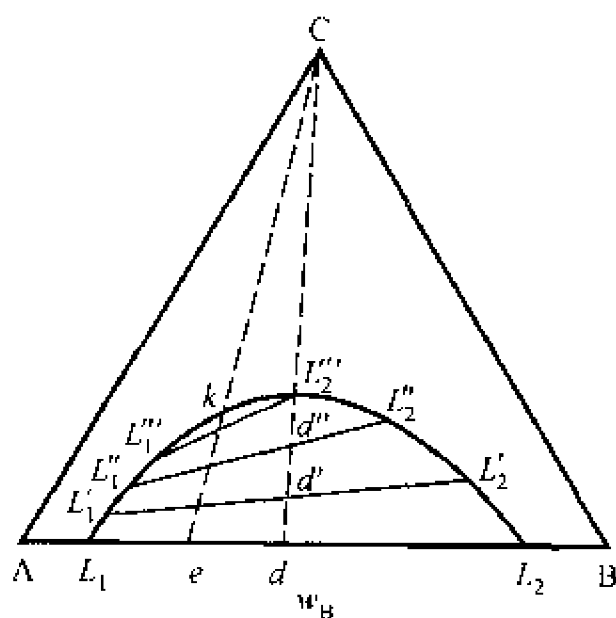


图 6.11.4 氯仿(A)－水(B)－醋酸(C)系统液－液平衡相图

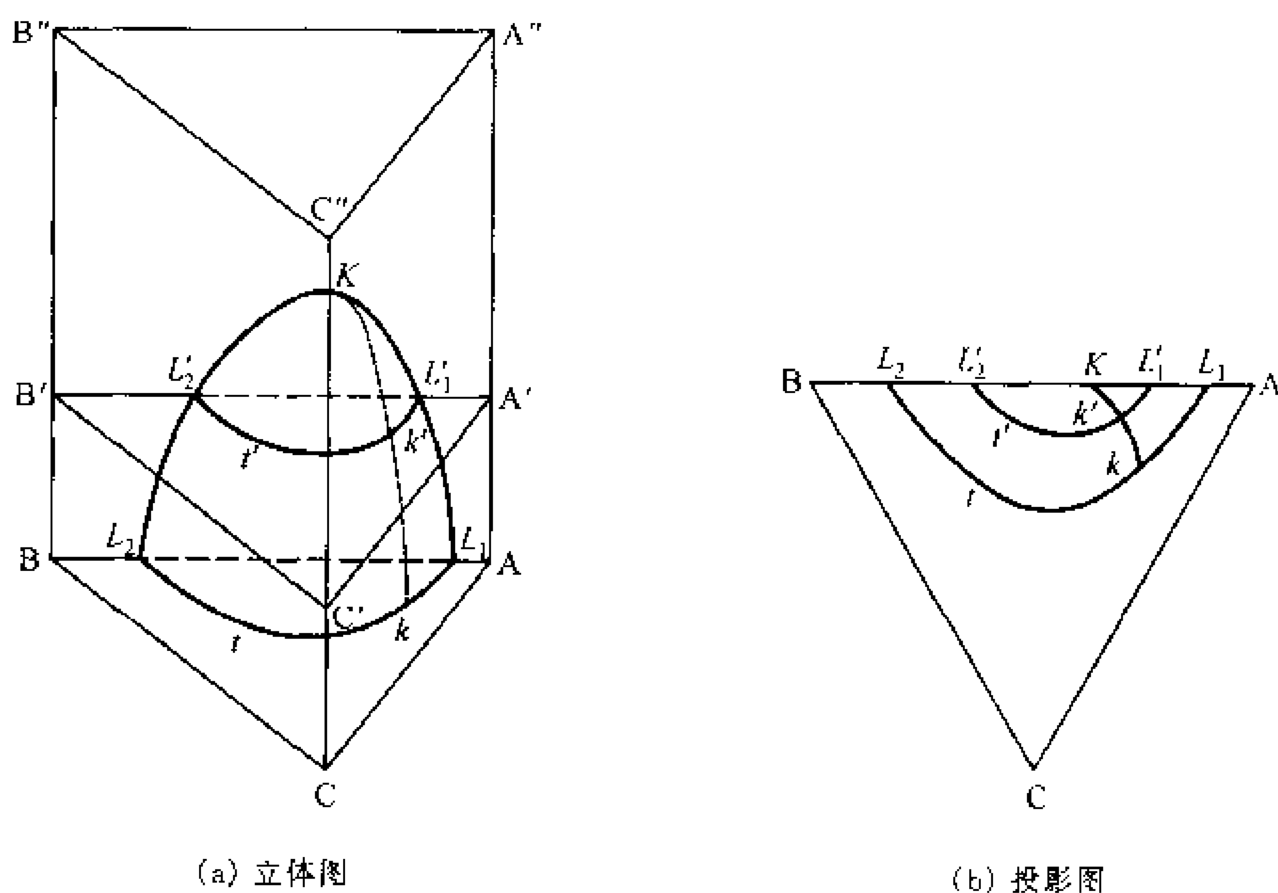
在系统点为 e（eC 线正好通过 k 点）的样品中加入醋酸，系统点将沿 eC 线向 C 点方向移动。在 L_1kL_2 区域内，系统为两个共轭的三组分溶液。继续加入醋酸，平衡时两液相分别沿 L_1k 及 L_2k 曲线移动，两液相的相对数量之比只有少量的变化。当系统点达到 k 点时，不是哪一个液相先消失，而是两液相间的界面消失，成为均匀的一相。再加入醋酸，则此单一液相的组成沿 kC 变化。

3. 温度对相平衡影响的表示法

我们以三组分中，A，B 间的相互溶解度随温度升高而增加以致完全互溶的系统为例，其立体相图如图 6.11.5(a)所示。图中 AA″B″B 平面上的 L_1KL_2 曲线代表 A－B 二组分部分互溶的相对溶解度曲线（参见图 6.7.1）。L_1kL_2 线，$L_1'k'L_2'$ 线，分别代表从低温到高温 t，t' 两个不同温度下的三组分溶解曲线，k，k' 分别代表在两个温度下的会溶点，$kk'K$ 线是这些会溶点的连线。可见随着

温度升高，溶解曲线越来越短，最后缩成一个点 K。曲面以内为两相区，以外为单相区。三组分凝聚系统二相平衡时，自由度数 $F=3-2+1=2$，可以是温度和一个液相中一个组分的相对含量。单相区内，自由度数 $F=3$，温度及该液相中两个组分的相对含量为独立变量。

温度对相平衡的影响用立体图形表示很直观，但应用起来不很方便，因此常将立体图投影在平面上，用一个平面上不同温度下的等温线表示，每一条线代表一个等温截面，所代表的温度于线上注明，如图 6.11.5(b)所示。



(a) 立体图　　(b) 投影图

图 6.11.5　三组分系统一对液体部分互溶的液－液平衡随温度的变化图

习　题

6.1　指出下列平衡系统中的组分数 C、相数 P 及自由度数 F

(1) $I_2(s)$与其蒸气成平衡；

(2) $CaCO_3(s)$与其分解产物 $CaO(s)$和 $CO_2(g)$成平衡；

(3) $NH_4HS(s)$放入一抽空的容器中，并与其分解产物 $NH_3(g)$和 $H_2S(g)$成平衡；

(4) 取任意量的 $NH_3(g)$和 $H_2S(g)$与 $NH_4HS(s)$成平衡；

(5) I_2 作为溶质在两不互溶液体 H_2O 和 CCl_4 中达到分配平衡(凝聚系统)。

答：(1) 1,2,1；(2) 2,3,1；
(3) 1,2,1；(4) 2,2,2；
(5) 3,2,2

6.2　已知液体甲苯(A)和液体苯(B)在 90 ℃时的饱和蒸气压分别为 $p_A^* = 54.22$ kPa 和 $p_B^* = 136.12$ kPa。两者可形成理想液态混合物。

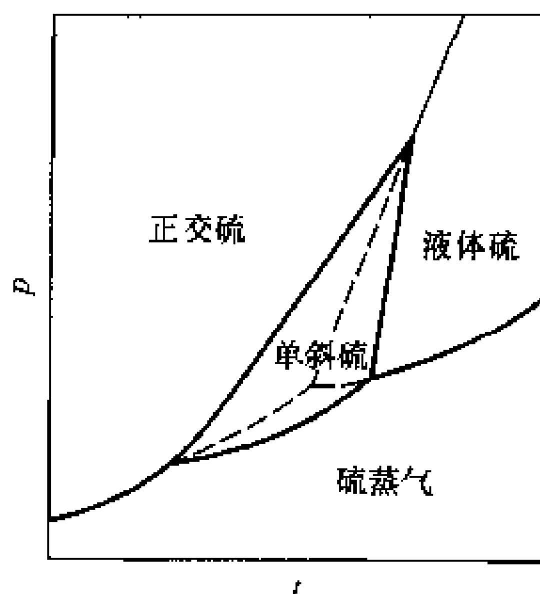
今有系统组成为 $x_{B,0} = 0.3$ 的甲苯－苯混合物 5 mol，在 90 ℃下成气－液两相平衡，若气相组成为 $y_B = 0.4556$ 求：

(1) 平衡时液相组成 x_B 及系统的压力 p；

(2) 平衡时气、液两相的物质的量 $n(g)$，$n(l)$。

答：(1) $x_B = 0.2500$，$p = 74.70$ kPa；

(2) $n(g) = 1.216$ mol，$n(l) = 3.784$ mol



题 6.3 附图(示意图)

*__6.3__　单组分系统硫的相图示意如右图。试用相律分析图中各点、线、面的相平衡关系及自由度数。

6.4　已知甲苯、苯在 90 ℃下纯液体的饱和蒸气压分别为 54.22 kPa 和 136.12 kPa。两者可形成理想液态混合物。

取 200.0 g 甲苯和 200.0 g 苯置于带活塞的导热容器中，始态为一定压力下 90 ℃的液态混合物。在恒温 90 ℃下逐渐降低压力，问：

(1) 压力降到多少时，开始产生气相，此气相的组成如何？

(2) 压力降到多少时，液相开始消失，最后一滴液相的组成如何？

(3) 压力为 92.00 kPa 时，系统内气－液两相平衡，两相的组成如何？两相的物质的量各为多少？

答：(1) p 98.54 kPa，$y_B = 0.7476$；

(2) p 80.40 kPa，$x_B = 0.3197$；

(3) $y_B = 0.6825$，$x_B = 0.4613$；

$n(g) = 1.709$ mol，$n(l) = 3.022$ mol

6.5　25 ℃丙醇(A)－水(B)系统气－液两相平衡时两组分蒸气分压与液相组成的关系如下。

x_B	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	0.95	0.98	1
p_A/kPa	2.90	2.59	2.37	2.07	1.89	1.81	1.44	0.67	0
p_B/kPa	0	1.08	1.79	2.65	2.89	2.91	3.09	3.13	3.17

(1) 画出完整的压力－组成图(包括蒸气分压及总压，液相线及气相线)；

(2) 组成为 $x_{B,0} = 0.3$ 的系统在平衡压力 $p = 4.16$ kPa 下，气－液两相平衡，求平衡时气相组成 y_B 及液相组成 x_B；

(3) 上述系统 5 mol，在 $p = 4.16$ kPa 下达到平衡时，气相、液相的物质的量各为多少？气相中含丙酮和水的物质的量各为多少？

(4) 上述系统 10 kg，在 $p = 4.16$ kPa 下达到平衡时，气相、液相的质量各为多少？

答：(2) $y_B=0.429$，$x_B=0.2$；
(3) $n(g)=2.18$ mol，$n(l)=2.82$ mol；
$n_A(g)=1.25$ mol，$n_B(g)=0.94$ mol；
(4) $m(g)=3.87$ kg，$m(l)=6.13$ kg

6.6　101.325 kPa 下水(A)－醋酸(B)系统的气－液平衡数据如下。

t/℃	100	102.1	104.4	107.5	113.8	118.1
x_B	0	0.300	0.500	0.700	0.900	1.000
y_B	0	0.185	0.374	0.575	0.833	1.000

(1) 画出气－液平衡的温度－组成图；

(2) 从图上找出组成为 $x_B=0.800$ 的液相的泡点；

(3) 从图上找出组成为 $y_B=0.800$ 的气相的露点；

(4) 105.0 ℃时气－液平衡两相的组成是多少？

(5) 9 kg 水与 30 kg 醋酸组成的系统在 105.0 ℃达到平衡时，气、液两相的质量各为多少？

答：(2) 110.2 ℃；(3) 112.8 ℃；
(4) $y_B=0.417$，$x_B=0.544$；
(5) $m(g)=12.31$ kg，$m(l)=26.69$ kg

6.7　已知水－苯酚系统在 30 ℃液－液平衡时共轭溶液的组成 w(苯酚)为：L_1(苯酚溶于水)，8.75%；L_2(水溶于苯酚)，69.9%。

(1) 在 30 ℃，100 g 苯酚和 200 g 水形成的系统达液－液平衡时，两液相的质量各为多少？

(2) 在上述系统中若再加入 100 g 苯酚，又达到相平衡时，两液相的质量各变到多少？

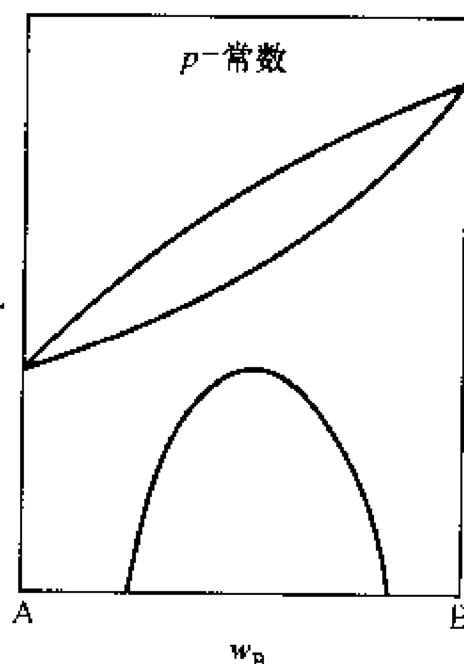
答：(1) $m(L_1)=179.6$ g，$m(L_2)=120.4$ g；
(2) $m(L_1)=130.2$ g，$m(L_2)=269.8$ g

6.8　水－异丁醇系统液相部分互溶。在 101.325 kPa 下，系统的共沸点为 89.7 ℃。气(G)、液(L_1)、液(L_2)三相平衡时的组成 w(异丁醇)依次为：70.0%；8.7%，85.0%。今由 350 g 水和 150 g 异丁醇形成的系统在 101.325 kPa 压力下由室温加热，问：

(1) 温度刚要达到共沸点时，系统处于相平衡时存在哪些相？其质量各为多少？

(2) 当温度由共沸点刚有上升趋势时，系统处于相平衡时存在哪些相？其质量各为多少？

答：(1) $m(L_1)=360$ g，$m(L_2)=140$ g；
(2) $m(G)=174$ g，$m(L_1)=326$ g



题 6.9 附图

6.9　恒压下二组分液态部分互溶系统气－液平

衡的温度－组成图如附图，指出四个区域内平衡的相

6.10 为了将含非挥发性杂质的甲苯提纯，在86.0 kPa压力下用水蒸气蒸馏。已知：在此压力下该系统的共沸点为80 ℃，80 ℃时水的饱和蒸气压为47.3 kPa。试求：

(1) 气相的组成(含甲苯的摩尔分数)；

(2) 欲蒸出100 kg纯甲苯，需要消耗水蒸气多少千克？

答：(1) 0.450；(2) 23.9 kg

***6.11** 液体 $H_2O(A)$，$CCl_4(B)$的饱和蒸气压与温度的关系如下：

t/℃	40	50	60	70	80	90
p_A/kPa	7.38	12.33	19.92	31.16	47.34	70.10
p_B/kPa	28.8	42.3	60.1	82.9	112.4	149.6

两液体成完全不互溶系统。

(1) 绘出 H_2O-CCl_4 系统气、液、液三相平衡时气相中 H_2O，CCl_4 的蒸气分压及总压对温度的关系曲线；

(2) 从图中找出系统在外压101.325 kPa下的共沸点；

(3) 某组成为 y_B(含 CCl_4 的摩尔分数)的 H_2O-CCl_4 气体混合物在101.325 kPa下恒压冷却到80 ℃时，开始凝结出液体水，求此混合气体的组成；

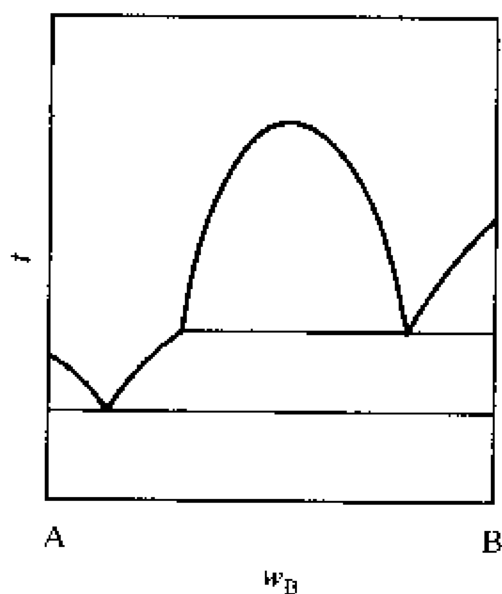
(4) 上述气体混合物继续冷却至70 ℃时，气相组成如何；

(5) 上述气体混合物冷却到多少度时，CCl_4 也凝结成液体，此时气相组成如何？

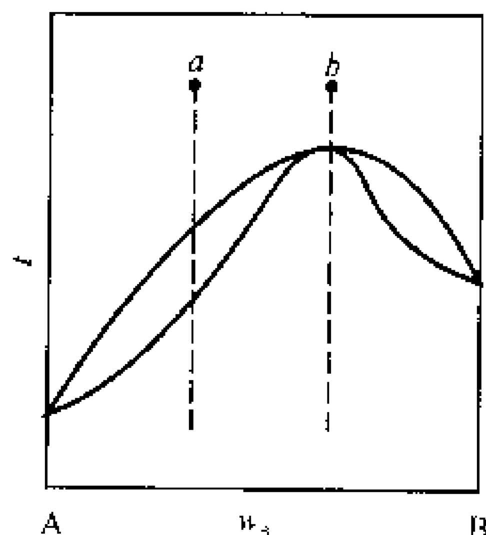
答：(2) 66.75 ℃；(3) $y_B=0.533$；

(4) $y_B=0.692$；(5) t66.75 ℃，$y_B=0.733$

***6.12** A－B二组分液态部分互溶系统的液－固平衡相图如附图，试指出各个相区的相平衡关系，各条线所代表的意义，以及三相线所代表的相平衡关系。



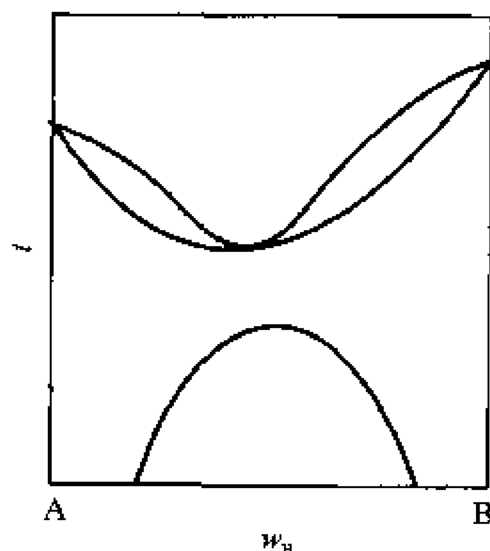
题6.12 附图



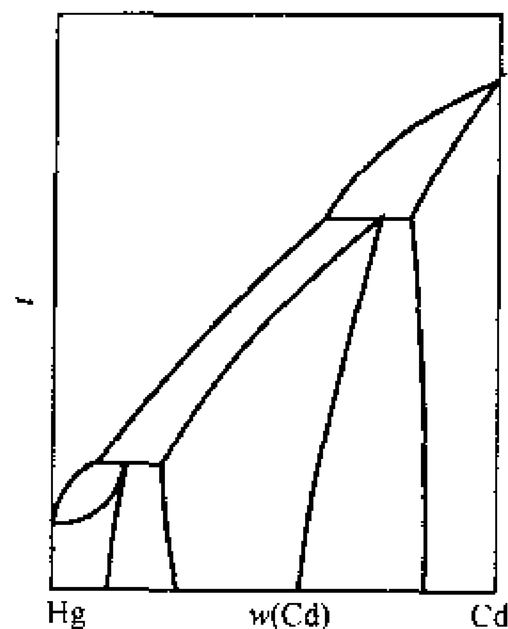
题6.13 附图

6.13　固态完全互溶、具有最高熔点的 A－B 二组分凝聚系统相图如附图。指出各相区的相平衡关系、各条线的意义并绘出状态点为 a,b 的样品的冷却曲线。

6.14　低温时固态部分互溶、高温时固态完全互溶且具有最低熔点的 A－B 二组分凝聚系统相图如附图。指出各相区的相平衡关系及各条线所代表的意义。



题 6.14 附图



题 6.15 附图(示意图)

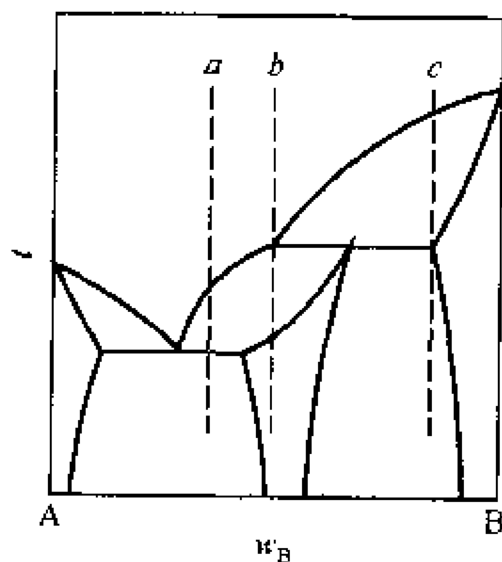
6.15　二元凝聚系统 Hg－Cd 相图示意如附图。指出各个相区的稳定相，三相线上的相平衡关系。

6.16　某 A－B 二组分凝聚系统相图如附图。

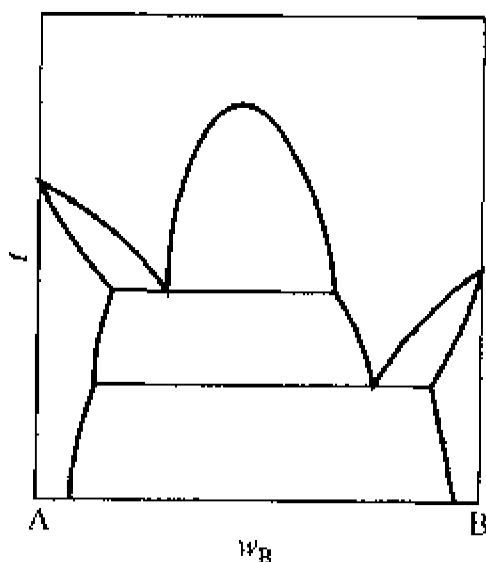
(1) 指出各相区稳定存在时的相；

(2) 指出图中的三相线。在三相线上哪几个相成平衡？三者之间的相平衡关系如何？

(3) 绘出图中状态点为 a,b,c 三个样品的冷却曲线，并注明各阶段时的相变化。



题 6.16 附图



题 6.17 附图

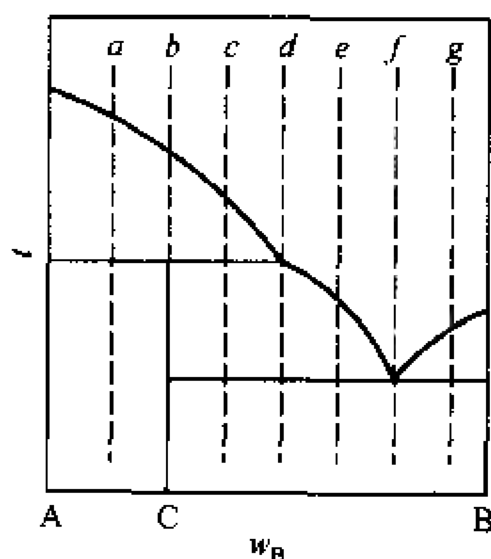
6.17　某 A－B 二组分凝聚系统相图如附图。指出各相区的稳定相，三相线上的相平衡

关系。

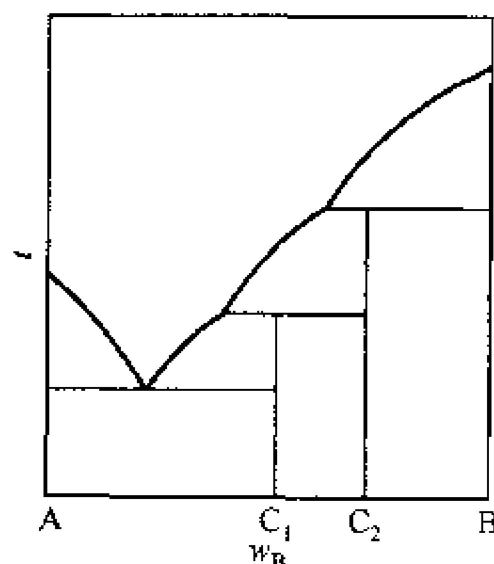
6.18 利用下列数据,粗略地描绘出 Mg－Cu 二组分凝聚系统相图,并标出各区的稳定相。

Mg 与 Cu 的熔点分别为 648 ℃,1085 ℃。两者可形成两种稳定化合物,Mg_2Cu,$MgCu_2$,其熔点依次为 580 ℃、800 ℃。两种金属与两种化合物四者之间形成三种低共熔混合物。低共熔混合物的组成 w(Cu)及低共熔点对应为:35%,380 ℃;66%,560 ℃;90.6%,680 ℃。

6.19 绘出生成不稳定化合物系统液－固平衡相图(见附图)中状态点为 a,b,c,d,e,f,g 的样品的冷却曲线。



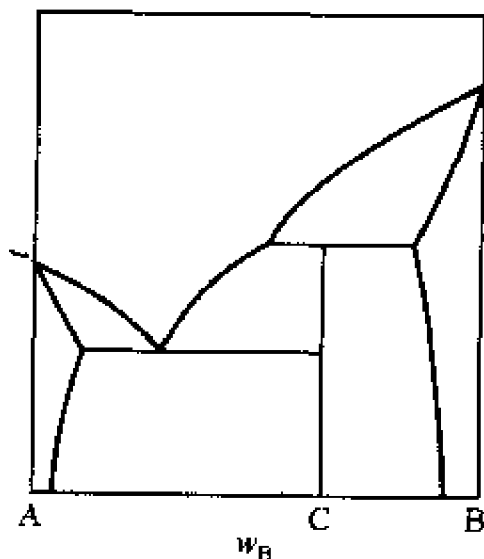
题 6.19 附图



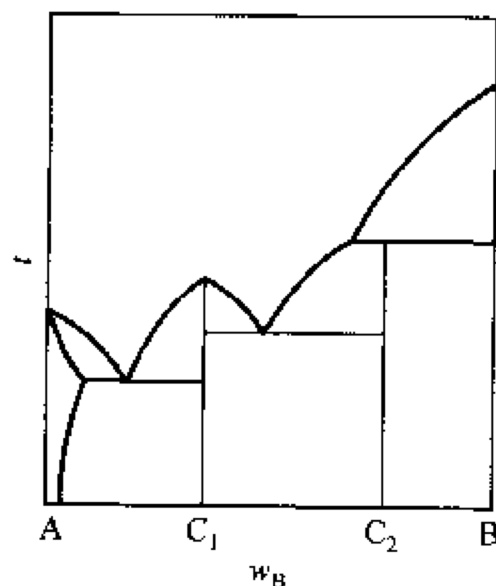
题 6.20 附图

6.20 A－B 二组分凝聚系统相图如附图。指出各相区的稳定相,三相线上的相平衡关系。

6.21 某 A－B 二元凝聚系统相图如附图。标出图中各相区的稳定相,并指出图中的三相线及三相平衡关系。



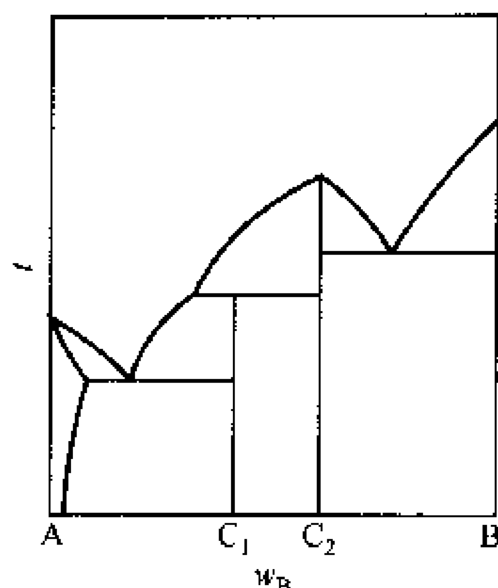
题 6.21 附图



题 6.22 附图

6.22 指出附图中二组分凝聚系统相图内各相区的稳定相,指出三相线的相平衡关系。

6.23 指出附图中二组分凝聚系统相图内各相区的平衡相,指出三相线的相平衡关系。



题 6.23 附图

***6.24**　25 ℃时,苯-水-乙醇系统的相互溶解度数据 w/%如下。

苯	0.1	0.4	1.3	4.4	9.2	12.8	17.5	20.0	30.0
水	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	35.0	30.0	27.7	20.5
乙醇	19.9	29.6	38.7	45.6	50.8	52.2	52.5	52.3	49.5
苯	40.0	50.0	53.0	60.0	70.0	80.0	90.0	95.0	
水	15.2	11.0	9.8	7.5	4.6	2.3	0.8	0.2	
乙醇	44.8	39.0	37.2	32.5	25.4	17.7	9.2	4.8	

(1) 绘出三组分液-液平衡相图;

(2) 在 1 kg 质量比为 42:58 的苯与水的混合液(两相)中,加入多少克的纯乙醇才能使系统成为单一液相,此时溶液的组成如何?

(3) 为了萃取乙醇,往 1 kg w(苯)=60%,w(乙醇)=40%的溶液中加入 1 kg 水,此时系统分成两层。苯层的组成为:w(苯)=95.7%,w(水)=0.2%,w(乙醇)=4.1%。问水层中能萃取出乙醇多少克?萃取效率(已萃取出的乙醇占乙醇总量的分数)多大?

答:(2) m(乙醇)=1.101 kg,w(苯)=19.6%,w(水)=28.0%,w(乙醇)=52.4%;

(3) m(乙醇)=0.375 g,萃取效率为 93.8%

附录一 国际单位制

国际单位制(Le Système International d'Unités)是我国法定计量单位的基础,一切属于国际单位制的单位都是我国的法定计量单位。国际单位制的国际简称为SI。

国际单位制的构成

- 国际单位制(SI)
  - SI单位
    - SI基本单位(见表1)
    - SI导出单位
      - 包括SI辅助单位在内的具有专门名称的SI导出单位(见表2、表3)
      - 组合形式的SI导出单位
  - SI单位的倍数单位

国际单位制以表1中的七个基本单位为基础。

表1 SI基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克(公斤)	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

注:

1 圆括号中的名称,是它前面的名称的同义词,下同。

2 无方括号的量的名称与单位名称均为全称。方括号中的字,在不致引起混淆、误解的情况下,可以省略。去掉方括号中的字即为其名称的简称。下同。

导出单位是用基本单位以代数形式表示的单位。

表2 包括SI辅助单位在内的具有专门名称的SI导出单位

量的名称	SI导出单位		
	名称	符号	用SI基本单位和SI导出单位表示
[平面]角	弧度	rad	1 rad = 1 m/m = 1
立体角	球面度	sr	1 sr = 1 m^2/m^2 = 1
频率	赫[兹]	Hz	1 Hz = 1 s^{-1}

续表

量的名称	SI导出单位		
	名称	符号	用SI基本单位和SI导出单位表示
力	牛[顿]	N	1 N=1 kg·m/s²
压力,压强,应力	帕[斯卡]	Pa	1 Pa=1 N/m²
能[量],功,热量	焦[耳]	J	1 J=1 N·m
功率,辐[射能]通量	瓦[特]	W	1 W=1 J/s
电荷[量]	库[仑]	C	1 C=1 A·s
电压,电动势,电位,(电势)	伏[特]	V	1 V=1 W/A
电容	法[拉]	F	1 F=1 C/V
电阻	欧[姆]	Ω	1 Ω=1 V/A
电导	西[门子]	S	1 S=1 Ω⁻¹
磁通[量]	韦[伯]	Wb	1 Wb=1 V·s
磁通[量]密度,磁感应强度	特[斯拉]	T	1 T=1 Wb/m²
电感	亨[利]	H	1 H=1 Wb/A
摄氏温度	摄氏度	℃	1 ℃=1 K
光通量	流[明]	lm	1 lm=1 cd·sr
[光]照度	勒[克斯]	lx	1 lx=1 lm/m²

表3 由于人类健康安全防护上的需要而确定的具有专门名称的SI导出单位

量的名称	SI导出单位		
	名称	符号	用SI基本单位和SI导出单位表示
[放射性]活度	贝可[勒尔]	Bq	1 Bq=1 s⁻¹
吸收剂量 比授[予]能 比释动能	戈[瑞]	Gy	1 Gy=1 J/kg
剂量当量	希[沃特]	Sv	1 Sv=1 J/kg

用SI基本单位和具有专门名称的SI导出单位或(和)SI辅助单位以代数形式表示的单位称为组合形式的SI导出单位。

词头符号与所紧接的单位符号[①] 应作为一个整体对待,它们共同组成一个新单位(十进倍数或分数单位),并具有相同的幂次,而且还可以和其他单位构成组合单位。

① 这里的单位符号一词仅指SI基本单位和SI导出单位,而不是组合单位整体。

表4 SI词头

因数	词头名称		符号
	英文	中文	
10^{24}	yotta	尧[它]	Y
10^{21}	zetta	泽[它]	Z
10^{18}	exa	艾[可萨]	E
10^{15}	peta	拍[它]	P
10^{12}	tera	太[拉]	T
10^{9}	giga	吉[咖]	G
10^{6}	mega	兆	M
10^{3}	kilo	千	k
10^{2}	hecto	百	h
10^{1}	deca	十	da
10^{-1}	deci	分	d
10^{-2}	centi	厘	c
10^{-3}	milli	毫	m
10^{-6}	micro	微	μ
10^{-9}	nano	纳[诺]	n
10^{-12}	pico	皮[可]	p
10^{-15}	femto	飞[母托]	f
10^{-18}	atto	阿[托]	a
10^{-21}	zepto	仄[普托]	z
10^{-24}	yocto	幺[科托]	y

附录二　希腊字母表

名　　称	正　体		斜　体	
	大写	小写	大写	小写
alpha	Α	α	A	α
beta	Β	β	B	β
gamma	Γ	γ	Γ	γ
delta	Δ	δ	Δ	δ
epsilon	Ε	ε	E	ε
zeta	Ζ	ζ	Z	ζ
eta	Η	η	H	η
theta	Θ	ϑ,θ	Θ	ϑ,θ
iota	Ι	ι	I	ι
kappa	Κ	κ	K	κ
lambda	Λ	λ	Λ	λ
mu	Μ	μ	M	μ
nu	Ν	ν	N	ν
xi	Ξ	ξ	Ξ	ξ
omicron	Ο	ο	O	o
pi	Π	π	Π	π
rho	Ρ	ϱ,ρ	P	ϱ,ρ
sigma	Σ	σ	Σ	σ
tau	Τ	τ	T	τ
upsilon	Υ	υ	Υ	υ
phi	Φ	φ,ϕ	Φ	φ,ϕ
chi	Χ	χ	X	χ
psi	Ψ	ψ	Ψ	ψ
omega	Ω	ω	Ω	ω

附录三 基本常数

量的名称	符号	数值及单位
自由落体加速度 重力加速度	g	$9.80665\ m\cdot s^{-2}$(准确值)
真空介电常数 (真空电容率)	ϵ_0	$8.854188\times10^{-12}\ F\cdot m^{-1}$
电磁波在真空中的速度	c, c_0	$299792458\ m\cdot s^{-1}$
阿伏加德罗常数	L, N_A	$(6.0221367\pm0.0000036)\times10^{23}\ mol^{-1}$
摩尔气体常数	R	$(8.314510\pm0.000070)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
玻耳兹曼常数	k, k_B	$(1.380658\pm0.000012)\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$
元电荷	e	$(1.60217733\pm0.00000049)\times10^{-19}C$
法拉第常数	F	$(9.6485309\pm0.0000029)\times10^{4}C\cdot mol^{-1}$
普朗克常量	h	$(6.6260755\pm0.0000040)\times10^{-34}J\cdot s$

附录四 换算因数

1. 压力

非 SI 制单位名称	符号	换算因数
磅力每平方英寸	$1bf \cdot in^{-2}$	$1\ lbf \cdot in^{-2} = 6894.757$ Pa
标准大气压	atm	1 atm = 101.325 kPa(准确值)
千克力每平方米	$kgf \cdot m^{-2}$	$1\ kgf \cdot m^{-2} = 9.80665$ Pa(准确值)
托	Torr	1 Torr = 133.3224 Pa
工程大气压	at	1 at = 98066.5 Pa(准确值)
约定毫米汞柱	mmHg	1 mmHg = 133.3224 Pa

2. 能量

非 SI 制单位名称	符号	换算因数
英制热单位	Btu	1 Btu = 1055.056 J
15 ℃卡	cal_{15}	$1\ cal_{15} = 4.1855$ J
国际蒸气表卡	cal_{IT}	$1\ cal_{IT} = 4.1868$ J(准确值)
热化学卡	cal_{th}	$1\ cal_{th} = 4.184$ J(准确值)
标准大气压升	atm·l	1 atm·l = 101.325 J(准确值)

附录五 元素的相对原子质量表(1997)

$A_r(^{12}C)=12$

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
Ac	锕		Fr	钫	
Ag	银	107.868 2(2)	Ga	镓	69.723(1)
Al	铝	26.981 538(2)	Gd	钆	157.25(3)
Am	镅		Ge	锗	72.61(2)
Ar	氩	39.948(1)	H	氢	1.007 94(7)
As	砷	74.921 60(2)	He	氦	4.002 602(2)
At	砹		Hf	铪	178.49(2)
Au	金	196.966 55(2)	Hg	汞	200.59(2)
B	硼	10.811(7)	Ho	钬	164.930 32(2)
Ba	钡	137.327(7)	Hs	𨭆	
Be	铍	9.012 182(3)	I	碘	126.904 47(3)
Bh	𨨏		In	铟	114.818(3)
Bi	铋	208.980 38(2)	Ir	铱	192.217(3)
Bk	锫		K	钾	39.098 3(1)
Br	溴	79.904(1)	Kr	氪	83.80(1)
C	碳	12 010 7(8)	La	镧	138.905 5(2)
Ca	钙	40.078(4)	Li	锂	6.941(2)
Cd	镉	112.411(8)	Lr	铹	
Ce	铈	140.116(1)	Lu	镥	174.967(1)
Cf	锎		Md	钔	
Cl	氯	35.452 7(9)	Mg	镁	24.305 0(6)
Cm	锔		Mn	锰	54.938 049(9)
Co	钴	58.933 20(9)	Mo	钼	95.94(1)
Cr	铬	51.996 1(6)	Mt	鿏	
Cs	铯	132.905 43(2)	N	氮	14.006 74(7)
Cu	铜	63 546(3)	Na	钠	22.989 770(2)
Db	𨧀		Nb	铌	92.906 38(2)
Dy	镝	162.50(3)	Nd	钕	144.24(3)
Er	铒	167.26(3)	Ne	氖	20.179 7(6)
Es	锿		Ni	镍	58.693 4(2)
Eu	铕	151.964(1)	No	锘	
F	氟	18.998 403 2(5)	Np	镎	
Fe	铁	55.845(2)	O	氧	15.999 4(3)
Fm	镄		Os	锇	190.23(3)

续表

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
P	磷	30.973761(2)	Si	硅	28.0855(3)
Pa	镤	231.035 88(2)	Sm	钐	150.36(3)
Pb	铅	207.2(1)	Sn	锡	118.710(7)
Pd	钯	106.42(1)	Sr	锶	87.62(1)
Pm	钷		Ta	钽	180.947 9(1)
Po	钋		Tb	铽	158.925 34(2)
Pr	镨	140.907 65(2)	Tc	锝	
Pt	铂	195.078(2)	Te	碲	127.60(3)
Pu	钚		Th	钍	232.038 1(1)
Ra	镭		Ti	钛	47.867(1)
Rb	铷	85.467 8(3)	Tl	铊	204.383 3(2)
Re	铼	186.207(1)	Tm	铥	168.934 21(2)
Rf	𬬻		U	铀	238.028 9(1)
Rh	铑	102.905 50(2)	V	钒	50.941 5(1)
Rn	氡		W	钨	183.84(1)
Ru	钌	101.07(2)	Xe	氙	131.29(2)
S	硫	32.066(6)	Y	钇	88.905 85(2)
Sb	锑	121.760(1)	Yb	镱	173.04(3)
Sc	钪	44.955 910(8)	Zn	锌	65.39(2)
Se	硒	78.96(3)	Zr	锆	91.224(2)
Sg	𬭳				

注:相对原子质量后面括号中的数字表示末位数的误差范围。

附录六 某些物质的临界参数

物质		临界温度 t_c/℃	临界压力 p_c/MPa	临界密度 ρ_c/kg·m^{-3}	临界压缩因子 Z_c
He	氦	−267.96	0.227	69.8	0.301
Ar	氩	−122.4	4.87	533	0.291
H_2	氢	−239.9	1.297	31.0	0.305
N_2	氮	−147.0	3.39	313	0.290
O_2	氧	−118.57	5.043	436	0.288
F_2	氟	−128.84	5.215	574	0.288
Cl_2	氯	144	7.7	573	0.275
Br_2	溴	311	10.3	1260	0.270
H_2O	水	373.91	22.05	320	0.23
NH_3	氨	132.33	11.313	236	0.242
HCl	氯化氢	51.5	8.31	450	0.25
H_2S	硫化氢	100.0	8.94	346	0.284
CO	一氧化碳	−140.23	3.499	301	0.295
CO_2	二氧化碳	30.98	7.375	468	0.275
SO_2	二氧化硫	157.5	7.884	525	0.268
CH_4	甲烷	−82.62	4.596	163	0.286
C_2H_6	乙烷	32.18	4.872	204	0.283
C_3H_8	丙烷	96.59	4.254	214	0.285
C_2H_4	乙烯	9.19	5.039	215	0.281
C_3H_6	丙烯	91.8	4.62	233	0.275
C_2H_2	乙炔	35.18	6.139	231	0.271
$CHCl_3$	氯仿	262.9	5.329	491	0.201
CCl_4	四氯化碳	283.15	4.558	557	0.272
CH_3OH	甲醇	239.43	8.10	272	0.224
C_2H_5OH	乙醇	240.77	6.148	276	0.240
C_6H_6	苯	288.95	4.898	306	0.268
$C_6H_5CH_3$	甲苯	318.57	4.109	290	0.266

附录七　某些气体的范德华常数

气	体	$10^3 a/Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$	$10^6 b/m^3 \cdot mol^{-1}$
Ar	氩	136.3	32.19
H_2	氢	24.76	26.61
N_2	氮	140.8	39.13
O_2	氧	137.8	31.83
Cl_2	氯	657.9	56.22
H_2O	水	553.6	30.49
NH_3	氨	422.5	37.07
HCl	氯化氢	371.6	40.81
H_2S	硫化氢	449.0	42.87
CO	一氧化碳	150.5	39.85
CO_2	二氧化碳	364.0	42.67
SO_2	二氧化硫	680.3	56.36
CH_4	甲烷	228.3	42.78
C_2H_6	乙烷	556.2	63.80
C_3H_8	丙烷	877.9	84.45
C_2H_4	乙烯	453.0	57.14
C_3H_6	丙烯	849.0	82.72
C_2H_2	乙炔	444.8	51.36
$CHCl_3$	氯仿	1537	102.2
CCl_4	四氯化碳	2066	138.3
CH_3OH	甲醇	964.9	67.02
C_2H_5OH	乙醇	1218	84.07
$(C_2H_5)_2O$	乙醚	1761	134.4
$(CH_3)_2CO$	丙酮	1409	99.4
C_6H_6	苯	1824	115.4

附录八　某些气体的摩尔定压热容与温度的关系

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

物质		$\frac{a}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{10^3 b}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}}$	$\frac{10^6 c}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-3}}$	$\frac{温度范围}{K}$
H_2	氢	26.88	4.347	-0.3265	273～3800
Cl_2	氯	31.696	10.144	-4.038	300～1500
Br_2	溴	35.241	4.075	-1.487	300～1500
O_2	氧	28.17	6.297	-0.7494	273～3800
N_2	氮	27.32	6.226	-0.9502	273～3800
HCl	氯化氢	28.17	1.810	1.547	300～1500
H_2O	水	29.16	14.49	-2.022	273～3800
CO	一氧化碳	26.537	7.6831	-1.172	300～1500
CO_2	二氧化碳	26.75	42.258	-14.25	300～1500
CH_4	甲烷	14.15	75.496	17.99	298～1500
C_2H_6	乙烷	9.401	159.83	-46.229	298～1500
C_2H_4	乙烯	11.84	119.67	-36.51	298～1500
C_3H_6	丙烯	9.427	188.77	-57.488	298～1500
C_2H_2	乙炔	30.67	52.810	-16.27	298～1500
C_3H_4	丙炔	26.50	120.66	-39.57	298～1500
C_6H_6	苯	-1.71	324.77	-110.58	298～1500
$C_6H_5CH_3$	甲苯	2.41	391.17	-130.65	298～1500
CH_3OH	甲醇	18.40	101.56	-28.68	273～1000
C_2H_5OH	乙醇	29.25	166.28	-48.898	298～1500
$(C_2H_5)_2O$	二乙醚	-103.9	1417	-248	300～400
$HCHO$	甲醛	18.82	58.379	-15.61	291～1500
CH_3CHO	乙醛	31.05	121.46	-36.58	298～1500
$(CH_3)_2CO$	丙酮	22.47	205.97	-63.521	298～1500
$HCOOH$	甲酸	30.7	89.20	-34.54	300～700
$CHCl_3$	氯仿	29.51	148.94	-90.734	273～773

附录九　某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及摩尔定压热容

（标准压力 $p^\ominus = 100$ kPa，25℃）

物　质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
Ag(s)	0	0	42.55	25.351
AgCl(s)	−127.068	−109.789	96.2	50.79
Ag_2O(s)	−31.05	−11.20	121.3	65.86
Al(s)	0	0	28.33	24.35
Al_2O_3(α，刚玉)	−1675.7	−1582.3	50.92	79.04
Br_2(l)	0	0	152.231	75.689
Br_2(g)	30.907	3.110	245.463	36.02
HBr(g)	−36.40	−53.45	198.695	29.142
Ca(s)	0	0	41.42	25.31
CaC_2(s)	−59.8	−64.9	69.96	62.72
$CaCO_3$(方解石)	−1206.92	−1128.79	92.9	81.88
CaO(s)	−635.09	−604.03	39.75	42.80
$Ca(OH_2)$(s)	−986.09	−898.49	83.39	87.49
C(石墨)	0	0	5.740	8.527
C(金刚石)	1.895	2.900	2.377	6.113
CO(g)	−110.525	−137.168	197.674	29.142
CO_2(g)	−393.509	−394.359	213.74	37.11
CS_2(l)	89.70	65.27	151.34	75.7
CS_2(g)	117.36	67.12	237.84	45.40
CCl_4(l)	−135.44	−65.21	216.40	131.75
CCl_4(g)	−102.9	−60.59	309.85	83.30
HCN(l)	108.87	124.97	112.84	70.63
HCN(g)	135.1	124.7	201.78	35.86
Cl_2(g)	0	0	223.066	33.907
Cl(g)	121.679	105.680	165.198	21.840
HCl(g)	−92.307	−95.299	186.908	29.12
Cu(s)	0	0	33.150	24.435

续表

物　　质	$\dfrac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\dfrac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\dfrac{S_m^\ominus}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\dfrac{C_{p,m}}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
$CuO(s)$	-157.3	129.7	42.63	42.30
$Cu_2O(s)$	-168.6	146.0	93.14	63.64
$F_2(g)$	0	0	202.78	31.30
$HF(g)$	-271.1	-273.2	173.779	29.133
$Fe(s)$	0	0	27.28	25.10
$FeCl_2(s)$	-341.79	-302.30	117.95	76.65
$FeCl_3(s)$	-399.49	-334.00	142.3	96.65
Fe_2O_3(赤铁矿)	-824.2	-742.2	87.40	103.85
Fe_3O_4(磁铁矿)	-1118.4	-1015.4	146.4	143.43
$FeSO_4(s)$	-928.4	-820.8	107.5	100.58
$H_2(g)$	0	0	130.684	28.824
$H(g)$	217.965	203.247	114.713	20.784
$H_2O(l)$	-285.830	-237.129	69.91	75.291
$H_2O(g)$	-241.818	-228.572	188.825	33.577
$I_2(s)$	0	0	116.135	54.438
$I_2(g)$	62.438	19.327	260.69	36.90
$I(g)$	106.838	70.250	180.791	20.786
$HI(g)$	26.48	1.70	206.594	29.158
$Mg(s)$	0	0	32.68	24.89
$MgCl_2(s)$	641.32	-591.79	89.62	71.38
$MgO(s)$	601.70	-569.43	26.94	37.15
$Mg(OH)_2(s)$	-924.54	-833.51	63.18	77.03
$Na(s)$	0	0	51.21	28.24
$Na_2CO_3(s)$	-1130.68	-1044.44	134.98	112.30
$NaHCO_3(s)$	-950.81	-851.0	101.7	87.61
$NaCl(s)$	-411.153	-384.138	72.13	50.50
$NaNO_3(s)$	-467.85	-367.00	116.52	92.88
$NaOH(s)$	-425.609	-379.494	64.455	59.54
$Na_2SO_4(s)$	-1387.08	-1270.16	149.58	128.20
$N_2(g)$	0	0	191.61	29.125
$NH_3(g)$	-46.11	-16.45	192.45	35.06
$NO(g)$	90.25	86.55	210.761	29.844
$NO_2(g)$	33.18	51.31	240.06	37.20
$N_2O(g)$	82.05	104.20	219.85	38.45
$N_2O_3(g)$	83.72	139.46	312.28	65.61
$N_2O_4(g)$	9.16	97.89	304.29	77.28
$N_2O_5(g)$	11.3	115.1	355.7	84.5
$HNO_3(l)$	-174.10	-80.71	155.60	109.87
$HNO_3(g)$	-135.06	-74.72	266.38	53.35
$NH_4NO_3(s)$	-365.56	-183.87	151.08	139.3
$O_2(g)$	0	0	205.138	29.355

续表

物　质		$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
O(g)		249.170	231.731	161.055	21.912
O_3(g)		142.7	163.2	238.93	39.20
P(α－白磷)		0	0	41.09	23.840
P(红磷,三斜晶系)		－17.6	－12.1	22.80	21.21
P_4(g)		58.91	24.44	279.98	67.15
PCl_3(g)		－287.0	－267.8	311.78	71.84
PCl_5(g)		－374.9	－305.0	364.58	112.80
H_3PO_4(s)		－1279.0	－1119.1	110.50	106.06
S(正交晶系)		0	0	31.80	22.64
S(g)		278.805	238.250	167.821	23.673
S_8(g)		102.30	49.63	430.98	156.44
H_2S(g)		－20.63	－33.56	205.79	34.23
SO_2(g)		－296.830	－300.194	248.22	39.87
SO_3(g)		－395.72	－371.06	256.76	50.67
H_2SO_4(l)		－813.989	－690.003	156.904	138.91
Si(s)		0	0	18.83	20.00
$SiCl_4$(l)		－687.0	－619.84	239.7	145.31
$SiCl_4$(g)		－657.01	－616.98	330.73	90.25
SiH_4(g)		34.3	56.9	204.62	42.84
SiO_2(α石英)		910.94	－856.64	41.84	44.43
SiO_2(s,无定形)		－903.49	－850.70	46.9	44.4
Zn(s)		0	0	41.63	25.40
$ZnCO_3$(s)		－812.78	－731.52	82.4	79.71
$ZnCl_2$(s)		－415.05	－369.398	111.46	71.34
ZnO(s)		－348.28	－318.30	43.64	40.25
CH_4(g)	甲烷	－74.81	50.72	186.264	35.309
C_2H_6(g)	乙烷	－84.68	－32.82	229.60	52.63
C_2H_4(g)	乙烯	52.26	68.15	219.56	43.56
C_2H_2(g)	乙炔	226.73	209.20	200.94	43.93
CH_3OH(l)	甲醇	－238.66	－166.27	126.8	81.6
CH_3OH(g)	甲醇	－200.66	－161.96	239.81	43.89
C_2H_5OH(l)	乙醇	－277.69	－174.78	160.7	111.46
C_2H_5OH(g)	乙醇	－235.10	－168.49	282.70	65.44
$(CH_2OH)_2$(l)	乙二醇	－454.80	－323.08	166.9	149.8
$(CH_3)_2O$(g)	二甲醚	－184.05	－112.59	266.38	64.39
HCHO(g)	甲醛	－108.57	－102.53	218.77	35.40
CH_3CHO(g)	乙醛	－166.19	－128.86	250.3	57.3
HCOOH(l)	甲酸	－424.72	－361.35	128.95	99.04
CH_3COOH(l)	乙酸	－484.5	－389.9	159.8	124.3
CH_3COOH(g)	乙酸	－432.25	－374.0	282.5	66.5
$(CH_2)_2O$(l)	环氧乙烷	－77.82	－11.76	153.85	87.95

续表

物质		$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
$(CH_2)_2O(g)$	环氧乙烷	52.63	−13.01	242.53	47.91
$CHCl_3(l)$	氯仿	134.47	−73.66	201.7	113.8
$CHCl_3(g)$	氯仿	−103.14	−70.34	295.71	65.69
$C_2H_5Cl(l)$	氯乙烷	−136.52	−59.31	190.79	104.35
$C_2H_5Cl(g)$	氯乙烷	−112.17	−60.39	276.00	62.8
$C_2H_5Br(l)$	溴乙烷	−92.01	−27.70	198.7	100.8
$C_2H_5Br(g)$	溴乙烷	−64.52	−26.48	286.71	64.52
$CH_2CHCl(g)$	氯乙烯	35.6	51.9	263.99	53.72
$CH_3COCl(l)$	氯乙酰	−273.80	−207.99	200.8	117
$CH_3COCl(g)$	氯乙酰	−243.51	−205.80	295.1	67.8
$CH_3NH_2(g)$	甲胺	−22.97	32.16	243.41	53.1
$(NH_3)_2CO(s)$	尿素	−333.51	−197.33	104.60	93.14

附录十 水溶液中某些溶质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵

（标准压力 $p^{\ominus}=100$ kPa，25℃）

物质		$\dfrac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\dfrac{\Delta_f G_m^{\ominus}}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\dfrac{S_m^{\ominus}}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\dfrac{C_{p,m}}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
H_2	氢	−4.2	17.6	57.7	
O_2	氧	−11.7	16.4	110.9	
O_3	臭氧	125.9	174.1	146	
Cl_2	氯	−23.4	6.94	121	
Br_2	溴	−2.59	3.93	130.5	
I_2	碘	22.6	16.40	137.2	
H_2O_2	过氧化氢	−191.17	−134.03	143.9	
NH_3	氨	−80.29	−26.50	111.3	
H_2S	硫化氢	−39.7	−27.83	121	
CO	一氧化碳	−120.96	−119.90	104.6	
CO_2	二氧化碳	−413.80	−385.98	117.6	
SO_2	二氧化硫	−322.980	−300.676	161.9	
$HClO$	次氯酸	−120.9	−79.9	142	
H_2SO_3	亚硫酸	−608.81	−537.81	232.2	
HCN	氰化氢	107.1	119.7	124.7	
NH_4OH	氢氧化铵	−366.121	−263.65	181.2	
H_2CO_3	碳酸	−699.65	−623.08	187.4	
H_3BO_3	硼酸	−1072.32	−968.75	162.3	
CH_4	甲烷	−89.04	−34.33	83.7	
C_2H_6	乙烷	−102.09	−17.01	118.4	
C_2H_4	乙烯	36.36	81.36	122.2	
CH_3OH	甲醇	−245.931	−175.31	133.1	
C_2H_5OH	乙醇	−288.3	−181.64	148.5	
$HCOOH$	甲酸	−425.43	−372.3	163	
CH_3COOH	乙酸	−485.76	−396.46	178.7	
CH_3NH_2	甲胺	−70.17	20.77	123.4	

附录十一　水溶液中某些离子的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵及标准摩尔定压热容

（标准压力 $p^{\ominus}=100$ kPa，25℃）

物　　质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\ominus}$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^{\ominus}$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$C_{p,m}$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
H^+	0	0	0	0
Li^+	-278.49	-293.31	13.4	68.6
Na^+	-240.12	-261.905	59.0	46.4
K^+	-252.38	-283.27	102.5	21.8
NH_4^+	-132.51	-79.31	113.4	79.9
Tl^+	5.36	-32.40	125.5	
Ag^+	105.579	77.107	72.68	21.8
Cu^+	71.67	49.98	40.6	
Hg_2^{2+}	172.4	153.52	84.5	
Mg^{2+}	-466.85	-454.8	-138.1	
Ca^{2+}	-542.83	-553.58	-53.1	
Ba^{2+}	-537.64	-560.77	9.6	
Zn^{2+}	153.89	-147.06	-112.1	46
Cd^{2+}	-75.90	-77.612	-73.2	
Pb^{2+}	-1.7	-24.43	10.5	
Hg^{2+}	171.1	164.40	-32.2	
Cu^{2+}	64.77	65.49	-99.6	
Fe^{2+}	-89.1	-78.90	137.7	
Ni^{2+}	-54.0	-45.6	-128.9	
Co^{2+}	-58.2	-54.4	113	
Mn^{2+}	-220.75	-228.1	-73.6	50
Al^{3+}	-531	-485	-321.7	
Fe^{3+}	48.5	-4.7	315.9	
La^{3+}	-707.1	-683.7	217.6	-13
Ce^{3+}	-696.2	-672.0	205	
Ce^{4+}	-537.2	-503.8	-301	

续表

物　　质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$/kJ·mol^{-1}	$\Delta_f G_m^{\ominus}$/kJ·mol^{-1}	$S_m^{\ominus}$/J·mol^{-1}·K^{-1}	$C_{p,m}$/J·mol^{-1}·K^{-1}
Th^{4+}	-769.0	-705.1	-422.6	
VO^{2+}	-486.6	-446.4	-133.9	
$[Ag(NH_3)_2]^+$	-111.29	-17.12	245.2	
$[Co(NH_3)]^{2+}$	-145.2	92.4	13	
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	-584.9	-157.0	14.6	
$[Cu(NH_3)]^{2+}$	-38.9	15.60	12.1	
$[Cu(NH_3)_2]^{2+}$	-142.3	-30.36	111.3	
$[Cu(NH_3)_3]^{2+}$	-245.6	72.97	199.6	
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	-348.5	-111.07	273.6	
F^-	-332.63	-278.79	-13.8	106.7
Cl^-	-167.159	-131.228	56.5	-136.4
Br^-	-121.55	-103.96	82.4	-141.8
I^-	-55.19	-51.57	111.3	-142.3
S^{2-}	33.1	85.8	-14.6	
OH^-	-229.994	157.244	-10.75	-148.5
ClO^-	107.1	-36.8	42	
ClO_2^-	-66.5	17.2	101.3	
ClO_3^-	103.97	-7.95	162.3	
ClO_4^-	-129.33	-8.52	182.0	
SO_3^{2-}	-635.5	486.5	29	
SO_4^{2-}	-909.27	-744.53	20.1	-293
$S_2O_3^{2-}$	-648.5	-522.5	67	
HS^-	-17.6	12.08	62.8	
HSO_3^-	-626.22	-527.73	139.7	
NO_2^-	-104.6	-32.2	123.0	-97.5
NO_3^-	-205.0	-108.74	146.4	-86.6
PO_4^{3-}	1277.4	1018.7	222	
CO_3^{2-}	-677.14	-527.81	-56.9	
HCO_3^-	-691.99	-586.77	91.2	
CN^-	150.6	172.4	94.1	
SCN^-	76.44	92.71	144.3	-40.2
$HC_2O_4^-$	-818.4	698.34	149.4	
$C_2O_4^{2-}$	825.1	-673.9	45.6	
HCO_2^-	425.55	-351.0	92	-87.9
CH_3COO^-	-486.01	369.31	86.6	-6.3

附录十二 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓

（标准压力 $p^{\ominus}$ = 100 kPa,25℃）

物	质	$\frac{-\Delta_c H_m^{\ominus}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	物	质	$\frac{-\Delta_c H_m^{\ominus}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
$CH_4(g)$	甲烷	890.31	$C_2H_5CHO(l)$	丙醛	1816.3
$C_2H_6(g)$	乙烷	1559.8	$(CH_3)_2CO(l)$	丙酮	1790.4
$C_3H_8(g)$	丙烷	2219.9	$CH_3COC_2H_5(l)$	甲乙酮	2444.2
$C_5H_{12}(l)$	正戊烷	3509.5	$HCOOH(l)$	甲酸	254.6
$C_5H_{12}(g)$	正戊烷	3536.1	$CH_3COOH(l)$	乙酸	874.54
$C_6H_{14}(l)$	正己烷	4163.1	$C_2H_5COOH(l)$	丙酸	1527.3
$C_2H_4(g)$	乙烯	1411.0	$C_3H_7COOH(l)$	正丁酸	2183.5
$C_2H_2(g)$	乙炔	1299.6	$CH_2(COOH)_2(s)$	丙二酸	861.15
$C_3H_6(g)$	环丙烷	2091.5	$(CH_2COOH)_2(s)$	丁二酸	1491.0
$C_4H_8(l)$	环丁烷	2720.5	$(CH_3CO)_2O(l)$	乙酸酐	1806.2
$C_5H_{10}(l)$	环戊烷	3290.9	$HCOOCH_3(l)$	甲酸甲酯	979.5
$C_6H_{12}(l)$	环己烷	3919.9	$C_6H_5OH(s)$	苯酚	3053.5
$C_6H_6(l)$	苯	3267.5	$C_6H_5CHO(l)$	苯甲醛	3527.9
$C_{10}H_8(s)$	萘	5153.9	$C_6H_5COCH_3(l)$	苯乙酮	4148.9
$CH_3OH(l)$	甲醇	726.51	$C_2H_5COOH(s)$	苯甲酸	3226.9
$C_2H_5OH(l)$	乙醇	1366.8	$C_6H_4(COOH)_2(s)$	邻苯二甲酸	3223.5
$C_3H_7OH(l)$	正丙醇	2019.8	$C_6H_5COOCH_3(l)$	苯甲酸甲酯	3957.6
$C_4H_9OH(l)$	正丁醇	2675.8	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	蔗糖	5640.9
$CH_3OC_2H_5(g)$	甲乙醚	2107.4	$CH_3NH_2(l)$	甲胺	1060.6
$(C_2H_5)_2O(l)$	二乙醚	2751.1	$C_2H_5NH_2(l)$	乙胺	1713.3
$HCHO(g)$	甲醛	570.78	$(NH_2)_2CO(s)$	尿素	631.66
$CH_3CHO(l)$	乙醛	1166.4	$C_5H_5N(l)$	吡啶	2782.4

[General Information]
[illegible]=[illegible]
[illegible]=
[illegible]=318
SS[illegible]=11413464
[illegible]=

2. □□□□□□□□□□□□□□□□□-□□□

3. □□□□□□□□□□□□

□□

□□□ □□□□□

□□□ □□□□□

□□□ □□□□

□□□ □□□□

□□□ □□□□□□□□□□(1997)

□□□ □□□□□□□□□

□□□ □□□□□□□□□□

□□□ □□□□□□□□□□□□□□□□□

□□□ □□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□

□□□ □□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□

□□□□ □□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□
□□□□□□

□□□□ □□□□□□□□□□□□□□□